

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-179785

(43)Date of publication of application : 06.07.1999

(51)Int.Cl.

B29C 47/38  
B29D 30/04  
// B29K 21:00  
B29K105:16  
B29L 30:00

(21)Application number : 10-270722

(71)Applicant : PIRELLI COORDINAMENTO PNEUMATICI SPA

(22)Date of filing : 25.09.1998

(72)Inventor : CARETTA RENATO  
PESSINA ROBERTO  
PRONI ANTONIO

(30)Priority

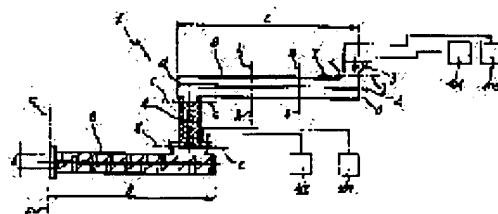
Priority number : 97 97830470    Priority date : 25.09.1997    Priority country : EP

## (54) CONTINUOUS MANUFACTURE OF RUBBER SEMI-FABRICATED PRODUCT OF TIRE CONTAINING SILICA REINFORCING FILLER AND TIRE MANUFACTURED FROM THIS PRODUCT

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To reduce a standard deviation between tires of different types as much as possible by continuously supplying a vulcanized material to an inlet of a final range, and maintaining a temperature and a viscosity value of a blend of an outlet of an initial range in a predetermined range.

**SOLUTION:** A polymer material and various components from tanks 104 and 105 are continuously supplied to a transfer cooler 4 of a blend by a biaxial screw mixer 2 from a charging hopper 3. Further, not only the blend from the cooler 4 but also vulcanized components from tanks 106 and 107 are continuously supplied directly from the hopper. At this time, a heating profile of the blend to be processed is controlled based on temperature and viscosity value at outlets C-C, A-A and B-B of the mixer 2 at two parts or more along the mixer 2. Thus, a standard deviation between the manufactured compounds is reduced, and its uniformity can be improved.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## JP11179785

### Publication Title:

Continuous process for producing rubber material containing silica filler and tyres incorporating this material

### Abstract:

Continuous process for producing semi-finished rubber products, in particular tread bands, comprising the preparation of a blend formed of a base polymer and various ingredients, added in measured amounts and at defined points along a path for mixing and advancing the said blend, by alternating phases mainly involving mixing, with a high level of absorption of mechanical work, with phases mainly involving advance of the blend, with a reduced level of absorption of work, while controlling the heat profile of the said blend along the entire said mixing and advance path by determining the local values of a number of physical parameters, which are taken as characterizing the heat profile of the blend, at least at defined points on the said path.

The process is carried out by means of a plant consisting of a twin-screw mixer (2) in which various components of the blend, including the polymer base, silica and silane, are introduced, of a cooling device (4) fed continuously by the twin-screw m

268

ixer (2), and of a single-screw extruder (5) fed continuously both by the said blend leaving the cooling device (4) and by the vulcanizing system.

-----  
Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-179785

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月6日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

B 2 9 C 47/38

B 2 9 C 47/38

B 2 9 D 30/04

B 2 9 D 30/04

// B 2 9 K 21:00

105:16

B 2 9 L 30:00

審査請求 未請求 請求項の数32 O L 外国語出願 (全 60 頁)

(21) 出願番号 特願平10-270722

(22) 出願日 平成10年(1998) 9月25日

(31) 優先権主張番号 9 7 8 3 0 4 7 0 . 7

(32) 優先日 1997年9月25日

(33) 優先権主張国 ヨーロッパ特許庁 (E P)

(71) 出願人 590003537

ピレリ・コオルディナメント・プネウマテ  
ィチ・ソチエタ・ベル・アツィオーニ  
PIRELLI COORDINAMEN  
TO PNEUMATICI SOCIE  
TA PER AZIONI  
イタリア 222 ミラノ ヴィアーレ サ  
ルカ (番地なし)

(72) 発明者 レナート・カレッタ

イタリア共和国ヴァレーゼ, 21013 ガッ  
ララーテ, ヴィアレ・デイ・ティッリ 16

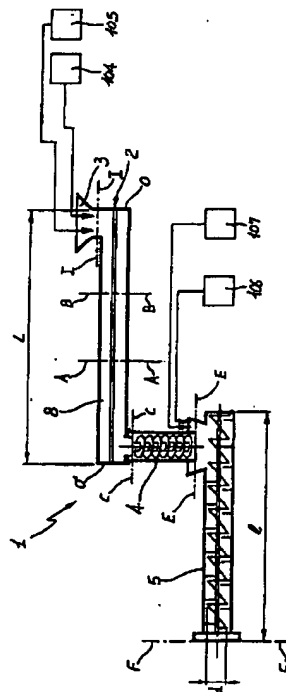
(74) 代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリカ補強充填剤を含有するタイヤ用ゴム半製品の連続製造法および該半製品から製造されたタイヤ

(57) 【要約】

【解決手段】 機械的仕事の高レベルの吸収を伴う混合を主に含む段階と、仕事の低レベルの吸収を伴うブレンドの前進を主に含む段階を交互に行い、同時にブレンドの熱プロフィールを特徴づけると考えられる多くの物理的パラターの局部値を前記径路の少なくとも一定の点で測定することにより前記混合及び前進径路全体に沿って前記ブレンドの熱プロフィールを制御することによって前記ブレンドを混合して前進させるための径路に沿って一定の点で測定量を加えたベースポリマー及び種々の成分からなるブレンドの調製を含むゴム半製品、とくにトレッドバンドの連続製造法。該方法は、ポリマーベース、シリカ及びシランを含むブレンドの種々の成分を導入する二軸スクリーミキサー、二軸スクリーミキサーによって連続的に供給される冷却装置、及び冷却装置を出る前記ブレンドおよび加硫系の両者が連続的に供給される一軸スクリー押出機からなるプラントによって行われる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 車両用タイヤに用いるためのゴムコンパウンドの製造法であって、その成分が硫黄を素材とする系と架橋させることができる不飽和鎖を含有するポリマーベース、少なくとも1種のシリカを素材とする補強充填剤、少なくとも1個の硫黄原子を含有するシランを素材とするシリカ結合剤、および加硫系を包含し、この方法が下記段階：ブレンドを混合して前方に送る径路に前記成分を連続的に供給し、該径路に沿って前記成分の混合および該ブレンドの前進を続けて行い、前記径路は初期範囲、中間範囲および最終範囲を有し、前記範囲はそれぞれブレンドの入口部分とブレンドの出口部分の間に形成され、各範囲の該出口部分が該次の範囲の該入口部分と実質的に一致する段階、

前記加硫系を該最終範囲の該入口部分に連続的に供給する段階、および前記初期範囲内の前記ブレンドの熱プロフィールを制御することにより、前記初期範囲の前記出口部分において、前記ブレンドの温度および粘度値を所定の範囲内に維持する段階を含む方法。

【請求項2】 前記初期範囲の前記入口および出口部分の間にある少なくとも1つのそれぞれの第1中間部分において前記温度及び粘度値をそれぞれ測定することによって、該ブレンドの前記熱プロフィールを制御することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記第1中間部分が、前記初期範囲の該入口部分から、前記初期範囲の前記入口および出口部分の間に存在する距離Lの55%ないし65%の距離に位置する同中間部分Aに一致することを特徴とする請求項2記載の方法。

【請求項4】 前記熱プロフィールが、前記第1中間部分において、110ないし120℃の温度 $T_A$ および該温度 $T_A$ における540ないし660 Pa・sの粘度 $\eta_A$ 、ならびに前記初期範囲の前記出口部分において、150ないし160℃の温度 $T_C$ および該温度 $T_C$ における300ないし380 Pa・sの粘度 $\eta_C$ を有することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項5】 外界温度の変化から保護するように前記中間範囲において前記ブレンドを冷却することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項6】 前記初期範囲の前記入口および出口部分の間にある少なくとも1つのそれぞれの第2中間部分において、前記温度および粘度値をそれぞれ測定することによって、該ブレンドの前記熱プロフィールを制御することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項7】 前記第2中間部分が、前記初期範囲の該入口部分から、前記初期範囲の前記入口および出口部分の間に存在する距離Lの35%ないし45%の距離に配設される同第2中間部分Bに一致することを特徴とする請求項6記載の方法。

【請求項8】 前記熱プロフィールが、前記第2中間部

分において、55℃ないし65℃の温度 $T_B$ および該温度 $T_B$ における8500 Pa・sないし7000 Pa・sの粘度 $\eta_B$ を有することを特徴とする請求項7記載の方法。

【請求項9】 前記熱プロフィールが、前記最終範囲の前記入口部分において、100ないし110℃の温度 $T_E$ および該温度 $T_E$ における600ないし650 Pa・sの粘度 $\eta_E$ を有することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項10】 前記熱プロフィールが、前記最終範囲の前記出口部分において、110℃を超えない温度 $T_F$ および該温度 $T_F$ における550ないし600 Pa・sの粘度 $\eta_F$ を有することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項11】 前記ポリマーベース100重量部当たり10ないし80重量部の前記シリカを素材とする補強充填剤を前記初期範囲の該入口部分に連続的に供給することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項12】 前記シリカを素材とする補強充填剤100重量部当たり4ないし15重量部の前記結合剤を前記初期範囲の該入口部分に連続的に供給することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項13】 前記結合剤が4個の硫黄原子を含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項14】 前記結合剤がビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルファンであることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項15】 該ブレンドを混合して前進させるための前記径路の前記初期範囲が二軸スクリーミキサーによって形成されることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項16】 前記スクリーが反対方向に回転することを特徴とする請求項15記載の方法。

【請求項17】 各スクリーの回転速度が毎分45ないし55回転であることを特徴とする請求項15記載の方法。

【請求項18】 該ブレンドを混合して前進させるための前記径路の前記最終範囲が一軸スクリー押出機によって形成されることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項19】 該スクリーの回転速度が毎分35ないし45回転であることを特徴とする請求項18記載の方法。

【請求項20】 前記初期範囲における前記ブレンドの前進速度が毎秒0.5ないし1.5 cmであることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項21】 前記混合および前進径路に沿う前記ブレンドの処理量が毎時200ないし400 kgであることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項22】 前記初期範囲の該入口部分から前記最終範囲の該出口部分までの前記混合及び前進径路にお

る処理時間が5ないし10分であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項23】 前記混合および前進径路に沿って前記ブレンドを混合して前進させるために吸収される仕事率が全体で0.250kW/kg未満であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項24】 前記仕事率が0.165kW/kgないし0.2kW/kgであることを特徴とする請求項23記載の方法。

【請求項25】 前記初期範囲において吸収される該仕事率が前記径路において吸収される該全仕事率の少なくとも75%に等しいことを特徴とする請求項23記載の方法。

【請求項26】 車両用タイヤに使用するためのゴムコンパウンドの連続製造用プラントによって押出される半製品であって、その成分が硫黄を素材とする系と架橋させることができる不飽和鎖を含有するポリマーベース、少なくとも1種のシリカを素材とする補強充填剤、少なくとも1個の硫黄原子を含有するシランを素材とするシリカ結合剤、および加硫系を包含し、請求項1ないし請求項25のいずれか1つの項記載の方法によって製造されたことを特徴とする半製品。

【請求項27】 車両用タイヤに使用するためのゴムコンパウンドの連続製造用プラントによって押出される半製品であって、その成分が硫黄を素材とする系と架橋させることができる不飽和鎖を含有するポリマーベース、前記ポリマーベース100重量部当たり約35重量部のシリカを素材とする補強充填剤および30重量部のカーボンブラック、約3.5重量部の結合剤（前記シリカ結合剤は4個の硫黄原子を含有するシランからなる）、ならびに加硫系を包含し、前記半製品押出物の該コンパウンドが100℃の温度において測定して76ML（ムーニー）を上回る粘度を有することを特徴とする半製品。

【請求項28】 前記粘度が78ないし82ML（ムーニー）の値を有することを特徴とする請求項27記載の半製品。

【請求項29】 タイヤトレッドバンドの形状に一致する断面を有する不定長の連続ストリップを形成する請求項27記載の半製品。

【請求項30】 1対のビードコアを包囲する端部において折り重ねられた少なくとも1つの補強プライから形成されたケーシング、トレッドバンド、および該ケーシングと該トレッドバンドとの間に置かれたベルトを含む車両用タイヤであって、該トレッドバンドが前記請求項1ないし請求項27のいずれか1つの項記載の方法による加硫可能な半製品から得られることを特徴とする車両用タイヤ。

【請求項31】 1対のビードコアを包囲する端部において折り重ねられた少なくとも1つの補強プライから形成されたケーシング、トレッドバンド、および該ケーシ

ングと該トレッドバンドとの間に置かれたベルトを含む車両用タイヤであって、前記トレッドバンドが該成分中に硫黄を素材とする系と架橋させることができる不飽和鎖を含有するポリマーベース、ポリマーベース100重量部当たり10ないし90重量部のシリカを素材とする補強充填剤、前記補強充填剤100重量部当たり8ないし10重量部のシリカ結合剤（前記結合剤は4個の硫黄原子を有するシランからなる）、および加硫系を包含し、100%及び300%の伸びに関して、対応するトレッドバンドから得た多数のテストピースの99.73%が、前記多数のモジュラスの±0.5未満の平均値について、±3σの範囲に入るモジュラス値を有することを特徴とする車両用タイヤ。

【請求項32】 前記範囲が±0.36に等しいことを特徴とする請求項31記載のタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、架橋可能な不飽和鎖を含有するポリマーベースを含み、少なくとも1種のシリカ充填剤および少なくとも1個の硫黄原子を含有するシリカ結合剤で補足された硫黄で熱架橋可能なゴムコンパウンドの連続製造法に関し、さらに具体的には本発明は、前記コンパウンド、とくにトレッドバンドから形成された半製品の製造法のみならず前記半製品から得ることができるタイヤにも関する。

【0002】次の説明および特許請求の範囲において、架橋可能な不飽和鎖を含有するポリマーベースという表現は硫黄を素材とする系による架橋（加硫）後にエラストマー特有の物理化学的特性及び機械的特性をすべて得ることができる天然または合成の無架橋ポリマーを指すつもりである。

【0003】本発明が関連するタイヤ用半製品は種々の化学組成のコンパウンドからなり、該コンパウンドは加硫後に特定の性質および性能水準が得られるように適切に選択される。

【0004】前記半製品は、とくにタイヤサイドウォール（tyre side walls）およびトレッドバンドである。

【0005】ある用途には、所謂「白色」充填剤で補強されたゴムを有するタイヤ用半製品が必要とされ、ここでは単に指針として、これらは白亜、タルク、カオリン、ベントナイト、二酸化チタン、種々な形のケイ酸塩およびシリカ（以下単純化するためにシリカ充填剤と呼ぶ）であることを指摘して置く。特に、タイヤの転がり抵抗性（rolling resistance）を減らすために補強シリカ充填剤を含むトレッドゴムを用いることは公知である。

【0006】シリカはポリマーベースに対する親和力が少ないので、コンパウンドを加硫している間にシリカをポリマーマトリックスに化学結合させることができる好適にはシランからなるシリカ結合剤を加える必要があ

り、前記の化学結合はシリカとシランと一緒にコンパウンドに包含させるときに最適に得られる。

【0007】しかしシリカとシランと一緒にコンパウンドに包含させる必要性が、混合によるコンパウンドの機械加工中に到達することができる最高温度に制約を加える。すなわち温度を注意深く165℃よりも低い温度に保つことが必要であり、さもないと結合剤の不可逆的熱劣化が起こる。

【0008】残念なことに、この温度的制約に従う場合には、ポリマーマトリックス中にシリカを最適に分散させるために不可欠なこの機械的混合作用の明らかに大幅な低下がある。

【0009】結果として得られるコンパウンド中の不十分なシリカの分散は、次に領域間に混合物の物理機械的性質の大きなばらつきおよび不均一性に実質的に関係する広範な欠点を生じる。

【0010】さらに、コンパウンド中への加硫系の混合も加工中に110℃の温度を超えないことが必要であり、また各機械加工操作はコンパウンドの温度の漸進的上昇を含むので、前記コンパウンドは所謂「回分」方式、すなわちコンパウンドの製造中に交互冷却サイクルを行うために加工サイクルを停止することができるように、各充填量ごとに約200-300キログラムの不連続量で製造される。

【0011】ゴムコンパウンドとシリカおよびシランの機械加工の一般的な方法は、1993年10月28-29日にBasileaで開催されたTyretech '93会議の際にDegussaから出版された刊行物“Silica based tread compounds: Background and performances”, page 14, table IVの主題である。

【0012】その方法によれば、160-165℃を超えることにより起こるシランの早期架橋を避けるために加工温度をこの温度よりも低い温度に保ちながら、シリカとシランを同時にゴムコンパウンドに加える。

【0013】米国特許第5,227,425号から、共役ジエンからなるポリマーベース（このポリマーベースは高シリカ含量を有し、かつシランを含有する）を5ないし50%のビニル基含量を有するビニル芳香族コンパウンドと混合することによって得られるトレッドバンドの製造法もまた公知である。

【0014】ベースポリマーとシリカは、最低130℃、ただし180℃を超えない温度、好ましくは145ないし180℃の温度に到達するまでミキサーまたは押出機で機械加工される。別の例によれば、ポリマーとシリカは中間冷却相で互いに隔離された2つの別個の相中で機械加工される。第1相では、ベースポリマー、シリカおよび架橋剤が、145℃を超える温度、好ましくは145ないし170℃に達するまで機械加工される。

【0015】得られたブレンドを100℃を下回る温度、好ましくは約60℃に冷却し、第2相ではブレンドは他の成分（ただし加硫系は含まず）とともに再び145ないし170℃の温度に達するまで、バンバリーミキサー（内部ミキサー（internal mixer））でさらに機械加工される。

【0016】次いで、このように得られたブレンドをまた100℃を下回る温度、好ましくは約60℃に冷却した後、温度を100℃を下回る値に保ちながら、2シリンダーミキサー（two-cylinder mixer）（外部ミキサー（external mixer））における最終機械加工操作によって加硫系をブレンドに加える。

【0017】同一出願人による、ベースポリマー中のシリカの分散の改良を意図したイタリア特許出願No. 95IT-MI000359Aは、最初に165ないし180℃の温度に達するまで密閉式回転ミキサー（バンバリー）でベースポリマーをシリカと混合した後、ブレンドを室温に冷却する方法を記載している。

【0018】第2相では、シランを加えて、コンパウンドとシラン結合剤を、再びバンバリーミキサーで135℃の温度に達するまで緊密に混合した後、コンパウンドを再び室温に冷却する。

【0019】最終相では、加硫系の成分をコンパウンドに加えて、バンバリーミキサーで100℃の温度を超えることなくさらに混合を行う。

【0020】シリコンゴム、シリカを含む補強充填剤、およびシランを含む他の成分と一緒に混合する多くの連続法が、同様に英国特許第0,258,159 B1号および米国特許第5,409,978号により公知である。

【0021】とくに英国特許第0,258,159 B1号の方法は二軸スクリュミキサーに続いて直列の一軸スクリュミキサー押出機を使用し、その出口にはダイの前にフィルターが取り付けられている。

【0022】二軸スクリュミキサーは並んで配設された同方向に回転する2つのスクリュミキサーを含む。

【0023】二軸スクリュミキサーに導入される装入物はケイ素製品メーカーから入手可能なベースポリマー、シリカのような粉末装入物およびシランコンパウンドからなる。

【0024】該コンパウンドは150ないし250℃の温度で二軸スクリュミキサーを出て、すぐに一軸スクリュミキサー押出機に導入され、端部においてフィルターおよびダイを通り、120ないし220℃の温度で端部から出る。

【0025】別の例では、コンパウンドが231℃及び圧力2バールで二軸スクリュミキサーを出て、コンパウンドは次に70バールの圧力でフィルター帯域に送られ170℃でダイから出ると述べられている。



【0026】その説明には加硫剤の添加に関する指摘がない。米国特許第5,409,978号の方法はシリコンゴムコンパウンドを得るために二軸スクリュミキサーを使用し、第1ミキサーは同方向に回転する一対のスクリュを含むのに対し、第2ミキサーではスクリュが反対方向に回転する。ベースポリマー、シリカおよびシラン成分を第1ミキサーで200ないし300℃の温度に達するまで混合する。

【0027】押出物は直接第2ミキサーに送られ、150ないし300℃の温度ではそこを出る。使用したシラン成分は硫黄を含まず、したがって早期加硫を引き起こすことができないので、この温度は許容できる。

【0028】冷却は、温度制御手段とともに、たとえばコンベアベルトまたは一軸スクリュを含む押出機を用いて行うことができる。

【0029】得られた製品は、過酸化物の形の加硫剤を加えた後加熱することによってシリコンゴムに転化させることができるシリコンゴムコンパウンドからなる。

【0030】補強ゴムとシリカ充填剤からなる半製品、とくにトレッドバンドを製造し、それによって使用時の製品の性質、従って性能の高レベルの均一性を得ることができるように設備や含まれる労務費をほとんど変えることがない連続法を迅速に実施させるために用いることができる教示の完全な例はまだ利用できしなれば公知でもないことが先行技術の調査からわかる。

【0031】一方、バンバリーという名称で公知の装置を用いる回分法はコンパウンドの不連続加工を含み、その製品の品質は良好であるが、加工速度及び低製造費に対する要求を満足させず、他方連続法は、理解できるように、タイヤ技術の半製品の製造、とくに高シリカ含量のトレッドバンドの製造には適切ではない。

【0032】さきに先行技術で言及した連続法はシリコンゴムを得るためにシリカを含む補強充填剤及びシラン成分に加えたベースポリマーを混合する段階を行う。

【0033】まず第一に、シリコンゴムはタイヤ用半製品、とくにトレッドバンドの製造に使用できないこと、およびさらに公知の連続法で記載した200℃以上の高温は、当該コンパウンドが硫黄原子を有しないシランを含む場合にのみ受け入れが可能であることを指摘しておく必要がある。本発明の方法の場合のようにコンパウンドが万一硫黄原子を有するシランを含有するならば、先行技術の連続法に示されている温度において早期加硫、より一般的にはシランの劣化を生じ、コンパウンドの焼け(scorching)、塊や他の損傷の存在をもたらすであろう。

【0034】従って、連続法はバンバリーミキサーの使用に付随するプロセスの不連続性を克服する二軸スクリュミキサーや一軸スクリュ押出機のような機械を用いて行うことができるけれども、該方法はタイヤに用い

るために必要とされるものとは異なる半製品の製造用に最適であって、万一使用すれば連続法はこの機械で製造したタイヤを許容できないものにするであろう。

【0035】また、現行市場の国際化を考えれば、すべての考えられる得意先に対しましてすべての市場において、同じ形式、同一サイズ及びトレッドデザインのあらゆるタイヤが、とくに耐摩耗性、乾湿条件におけるロードホールディング(road-holding)、低転がり抵抗性及び優れたロードハンドリング(road handling)に的を絞った同一品質レベル(概して特定のセールスポイントである)を維持しなければならないので、工業規模の生産における極めて高度の均一性を有するタイヤ、したがって関連半製品、とくにトレッドバンドの製造に対する要望が絶えず高まりつつあることを認識しなければならない。

【0036】トレッドゴムの均一な性能は対応するコンパウンドの物理的及び化学的パラメータに関する均一な性質の存在に依存する。

【0037】本出願人は、物理的パラメータの中では加硫コンパウンドについて求めた粗粘度、破壊荷重および100%および300%の伸びに対して測定したモジュラスが極めて重要であり、一方化学的パラメータの中ではシラン化度が重要性を有することを認めた。本出願人の目的は、同種類の異なるタイヤ間の標準偏差が出来るだけ小さいトレッドバンドの性質の高度の均一性を得ることにあった。

【0038】いいかえると、同じコンパウンドのある数のトレッドバンドを検討して上記の性質を測定する場合に、検討したトレッドのほとんど100%が、各性質ごとに、この性質の平均値から最小の偏差を有するとすれば、良好な結果に達したと感ずるであろう。

【0039】我々は後でこの点に立ち戻ってさらに丹念にかつ徹底的に説明する。残念なことに連続法に関する公知の技術は、最小の標準偏差を有する上記の均一な値をいかにして得るかという点についての有用な情報を欠いている。

【0040】本出願人はこの分野において、イタリア特許出願第MI95000359A号において述べたように不連続的に製造した半製品、とくにトレッドバンド用コンパウンドの製造に関する公知の技術から出発して、モジュラス値CA1およびCA3(100%および300%の伸びにおいて)が該平均値から0.5未満の標準偏差を有し、また粗コンパウンドの粘度値が前記粘度の平均値から6未満、好ましくは5.5未満の標準偏差を有するコンパウンドの極めて高い均一な値を示すと思われる連続法を開発するという技術的問題に取り組んだ。

【0041】本出願人は直感的に、高レベルの機械的仕事の吸収を伴う混合を主に含む相と、低レベルの仕事の吸収を伴うブレンドの前進を主に含む相を交互に変え、同時にブレンドを混合して前進させる前記径路に沿う少

なくとも1つの一定の範囲に沿って前記ブレンドの熱プロフィール (heat profile) を制御することにより、ブレンドの熱プロフィールを特徴づけると考えられる二三の物理的パラメータの特性値を所定の範囲内に維持することによって、ブレンドを混合して搬送する径路に沿い一定の点において測定量を加えたベースポリマーおよび種々の成分からなるブレンドの連続加工に基づく方法を用いることによってこの問題は解決できるであろうと理解した。

【0042】好ましくはこの制御は前記径路の少なくとも所定の点において前記物理的パラメータの値を測定することによって行われる。

【0043】温度および粘度は優先的に上記の熱プロフィールを特徴づける物理的パラメータと考えられた。

【0044】1つの態様において、本発明は車両用タイヤに用いるためのゴムコンパウンドの製造法に関し、その成分は硫黄を素材とする系と架橋させることができる不飽和鎖を含有するポリマーベース、少なくとも1種のシリカを素材とする補強充填剤、少なくとも1個の硫黄原子を含有するシランを素材とするシリカ結合剤、および加硫系を包含し、この方法は下記段階：

—該ブレンドを混合して前方に送る径路に前記成分を連続的に供給し、該径路に沿って前記成分の混合及び該ブレンドの前進を連続して行い、前記径路は初期範囲、中間範囲及び最終範囲を有し、前記範囲はそれぞれブレンドの入口部分とブレンドの出口部分の間に形成され、各範囲の出口部分がつぎの範囲の入口部分と実質的に一致する段階、

—前記加硫系を最終範囲の入口部分に連続的に供給する段階、および

—前記初期範囲内の前記ブレンドの熱プロフィールを制御することにより、前記初期範囲の前記出口部分において、前記ブレンドの温度及び粘度値を所定の範囲内に維持する段階を含む。

【0045】この制御は、好ましくは前記初期範囲の入口および出口部分の間にある少なくとも1つのそれぞれの第1中間部分において、さらに好ましくは前記初期範囲の入口部分から、前記初期範囲の入口および出口部分の間に存在する距離Lの好ましくは55ないし65%の距離に設置される同第1中間部分Aにおいて前記温度及び粘度値をそれぞれ測定することによって行われる。

【0046】さらに好ましくは上記熱プロフィールは、前記第1中間部分において、110ないし120℃の温度 $T_A$ および該温度 $T_A$ における540ないし660 Pa・sの粘度 $\eta_A$ 、ならびに前記初期範囲の前記出口部分において、150ないし160℃の温度 $T_C$ および該温度 $T_C$ における300ないし380 Pa・sの粘度 $\eta_C$ を有する。

【0047】好ましくは本発明の方法は、外界温度の変

化から保護するように前記中間範囲においてブレンドを冷却する段階をも含む。

【0048】好ましくは、上記熱プロフィールは、前記初期範囲の前記入口および出口部分の間にある少なくとも1つのそれぞれの第2中間部分において、前記温度及び粘度値をさらに測定することによっても制御される。

【0049】さらに好ましくは前記第2中間部分が、前記初期範囲の入口部分から、前記初期範囲の前記入口および出口部分の間に存在する距離Lの35ないし45%の距離に設置された単独の第2中間部分Bに一致し、さらに好ましくは前記熱プロフィールが、前記第2中間部分において、55ないし65℃の温度 $T_B$ および該温度 $T_B$ における8500 Pa・sないし7000 Pa・sの粘度 $\eta_B$ を有する。

【0050】制御の他の点に関しては、前記熱プロフィールが好ましくは前記最終範囲の入口部分において、100ないし110℃の温度 $T_E$ および該温度 $T_E$ における600ないし650 Pa・sの粘度 $\eta_E$ を有し、さらに好ましくは前記最終範囲の前記出口部分において、110℃を超えない温度 $T_F$ および該温度 $T_F$ における550ないし600 Pa・sの粘度 $\eta_F$ を有する。

【0051】好ましくはブレンドを混合して前進させるための前記径路の初期範囲が、好ましくは反対方向に回転するスクリーを有する二軸スクリーミキサーで形成され、さらに好ましくは前記スクリーの回転速度が毎分45ないし55回転である。

【0052】さらに他の好ましい変法によれば、ブレンドを混合して前進させるための前記径路の最終範囲が一軸スクリー押出機により形成され、さらに好ましくは前記スクリーの回転速度が毎分35ないし45回転である。

【0053】上記方法の好ましい態様において、前記混合及び前進径路に沿う前記ブレンドの処理量が毎時200ないし400 kgであり、好ましくは前記初期範囲内の前記ブレンドの前進速度が毎秒0.5ないし1.5 cmであり、前記初期範囲の入口部分から前記最終範囲の出口部分までの前記混合及び前進径路における処理時間が5ないし10分である。

【0054】第2の態様において、本発明は車両用タイヤに使用するためのゴムコンパウンドの連続製造用プラントによって押出される半製品に関し、該コンパウンドは成分間に硫黄を素材とする系と架橋させることができる不飽和鎖を含有するポリマーベース、少なくとも1種のシリカを素材とする補強充填剤、少なくとも1個の硫黄原子を含有するシランを素材とするシリカ結合剤、および加硫系を包含し、上記の連続法によって製造された半製品において、前記半製品押出物のコンパウンドが100℃の温度において測定して、76 ML (ムーニー) を上回る粘度を有することと特徴とする。好ましくは上記粘度は78ないし82 ML (ムーニー) の値を有す

る。

【0055】とくに、好ましい態様によれば、この半製品はタイヤトレッドバンドを形成するように設計された不定長 (indefinite length) の連続ストリップを形成する。

【0056】第3の態様において、本発明は一对のビードコアを包囲する端部において折り重ねられた少なくとも1つの補強プライからなるケーシング、トレッドバンド、及びケーシングとトレッドバンドの間に置かれたベルトを含む車両用タイヤであって、上記の方法による加硫可能な半製品からトレッドバンドが得られることを特徴とする車両用タイヤに関する。

【0057】この種の半製品から得られるトレッドバンドを含むタイヤは、100%および300%の伸びに関し、対応するトレッドバンドから得た多数のテストピースの99.73%が、前記多数のテストピースのモジュラスの平均値に対して $\pm 0.5$ 未満、さらに具体的には約 $\pm 0.36$ という標準偏差 $3\sigma$ を示すモジュラス値を有することを特徴とする。

【0058】別の態様では、本発明は車両用タイヤに使用するためのゴムコンパウンドの連続製造法に関し、その成分が硫黄を素材とする系と架橋させることができる不飽和鎖を含有するポリマーベース、少なくとも1種のシリカを素材とする補強充填剤、少なくとも1個の硫黄原子を含有するシランを素材とするシリカ結合剤、および加硫系を包含する方法において、低エネルギー消費を特徴とする。

【0059】とくに、前記方法によれば、ブレンドの混合および前進径路に沿って前記ブレンドを混合および前進させるために吸収される仕事率は、全体で $0.250 \text{ kW/kg}$ 未満、好ましくは $0.165$ ないし $0.200 \text{ kW/kg}$ であり、さらにより好ましくは前記初期範囲において吸収される仕事率は前記径路において吸収される全仕事率の少なくとも75%に等しい。

【0060】いずれにしても、単に非限定例のつもりで示してある以下の説明および添付図面を利用すれば本発明はさらに明瞭に理解されよう。

【0061】本発明によるシリカ補強充填剤を充填したタイヤ用コンパウンドの連続製造法は、すでに予測されるように本質的に、ブレンドを混合して前進させるための径路に沿ってコンパウンドの成分を混合することであり、該径路には少なくとも3つの連続的範囲、すなわち初期範囲、中間範囲及び最終範囲が設けられ、該連続的範囲はブレンドが対応する範囲を通過する際にブレンドに対して行われる機械的仕事の種類および量がそれぞれ異なり、ブレンドの熱プロフィールは径路の一定の点で測定される温度及び粘度値により径路の全長に沿って制御され、該熱プロフィールは好ましくはまずブレンドに対する最高温度まで、好ましくは $160^\circ\text{C}$ を超えない温度まで上昇させた後下降させ、さらにより好ましくはそ

れぞれ上昇及び下降の2種の枝路のいずれにおいても挙動の逆転のない経路が特定される。

【0062】上記の方法は好ましくは図1のプラント1を用いて行われる。前記例において、プラント1は、硫黄を素材とする系と架橋させることのできる不飽和鎖を含有するポリマーベース、少なくとも1種のシリカを素材とする補強充填剤、少なくとも1個の硫黄原子を含有するシランを素材とする結合剤、および加硫系を主に含むゴムコンパウンドからなるトレッドバンド用コンパウンドあるいはまたタイヤ用トレッドバンドの連続製造用に設計されている。

【0063】本発明の目的に有用なポリマーベースの中で共役ジエンおよび/またはビニル、脂肪族もしくは芳香族モノマーの重合によって得られる不飽和鎖を含有するポリマーまたはコポリマーが挙げられる。

【0064】ベースポリマーは天然ゴム、ポリ(1,4-シスブタジエン)、ポリクロロプレン、ポリ(1,4-シスイソプレン)、イソプレン/イソブテン(場合によってはハロゲン化されたもの)、ブタジエン/アクリロニトリルまたはスチレン/ブタジエンコポリマー、およびスチレン/ブタジエン/イソプレンターポリマー(溶液状態または乳濁状態として得られる)、およびエチレン/プロピレン/ジエンターポリマーから形成されることができる。

【0065】プラント1は実質的に、適当なタンク104および105から到達したポリマー材料および種々の成分を装入ホッパー3から連続的に供給する二軸スクリュミキサー2、ブレンドを移送し冷却するための装置4、ならびに装置4からのブレンドのみならず別個にタンク106および107からの加硫系用成分を装入ホッパーから直接連続的に供給する一軸スクリュミキサー5を含む。

【0066】より具体的には二軸スクリュミキサー2は第1端Oから第2端O'までを測定した軸の長さが“L”の押出機からなり、そのチャンバー8内には好ましくは互いに反対方向に回転する2つのスクリュミキサーが並んで配設されており、該スクリュミキサーは、押出機本体内部でブレンドを混合して移送するために、縦の長さに沿って適当な形状の羽根を備えている。ミキサーはブレンドを混合して前進させるための前記径路の初期範囲を形成し、押出機本体に接する装入ホッパー3の開口部は前記初期範囲の入口部分I-Iに実質的に一致し、また移送装置4に材料を送り出すための開口部は前記範囲の出口部分C-Cに実質的に一致する。本発明によれば、この種のミキサーは好ましくは各スクリュミキサーの直径“D”と押出機本体の長さ“L”との比が8ないし15である。本明細書に示して説明するプラントにおいてはミキサー2の長さ“L”が $1300 \text{ mm}$ で $L/D$ の比が10に等しい。

【0067】ミキサー2は多種類の態様を含み、多くの

態様は既に市販の、たとえばFarrel、Werner & Pfleiderer、およびPomini各社製機械及び設備で知ることができる。

【0068】いずれにせよ、本発明によれば、スクリュウの輪郭、チャンバーの大きさおよび設けられた冷却システムに関係無く、ミキサーはチャンバーに沿って温度及び粘度値を所定の範囲内に到達させて維持させるコンパウンドの加工が可能でなければならない、さらに詳細には、加工を受けるブレンドの熱プロフィールを、ミキサーに沿う少なくとも2部分、好ましくは少なくとも3点における各温度および粘度値の読みに基づいて制御する。

【0069】前記温度及び粘度値を径路の別の点で互いに別々に測定することは可能であるが、本出願人は該測定を同じ部分、好ましくは図1の出口部分C-C及び“A-A”と表示した部分、さらにより好ましくは、別の第3の部分、すなわちこれも図1に“B-B”と表示した部分においても行うことを好む。

【0070】さらに具体的には、A-A部分を好ましくは第1端OからLの55ないし65%の距離に設置し、この部分におけるブレンドの温度 $T_A$ は好ましくは110ないし120℃であり、また対応する粘度 $\eta_A$ は540ないし660 Pa·s (パスカル秒)である。

【0071】出口部分C-Cにおいて、温度値 $T_C$ および粘度値 $\eta_C$ は好ましくはそれぞれ150ないし160℃および300ないし380 Pa·sである。

【0072】好ましくは、前記のようにミキサー2内のブレンドの熱プロフィールは少なくともさらに第3の点、すなわちB-B部分においても制御される。

【0073】さらに正確には、B-B部分を第1端Oから好ましくはLの35ないし45%の距離に設置し、この部分におけるブレンドの温度 $T_B$ は好ましくは55ないし65℃であり、また対応する粘度 $\eta_B$ は8500ないし7000 Pa·sである。

【0074】温度は便宜的に商用呼称 (commercial reference) JXILによって特定されるStadard/Pominiタイプの鉄/コンスタンタン材製熱電対でつくったプローブを用いて測定することができる。

【0075】粘度は便宜的にGottfert社製Rheo-Vulkameterの機器を用い、コンパウンドを直径1/20mmの毛細管から80バールの圧力で30秒間押出すことによって測定される。毛細管より押出される容積から処理量が測定され、またこの値からPa·s単位の粘度が求められる。

【0076】好ましくは測定はチャンバー8内の所望の位置にある特定開口部から取出したコンパウンド試料について直接行われる。

【0077】このようにプラント1の好ましい態様は、一対のスクリュウを含むミキサー2からなり、該スクリュウの少なくとも1つはチャンバー8の縦の長さに沿って帯域ごとに異なる輪郭、すなわち1つの帯域から他の帯域へと交互に変わる一連の連続的輪郭を有し、二三のスクリュウは主に材料の強烈な機械加工 (ブレンド中の成分の分散、ただしこれはブレンドを前進させるための推力作用と別個のものではない) を行うことができ、他のスクリュウは多少の混合作用を行うための助けになるとはいえ、より具体的にはミキサー本体に沿ってブレンドの前進を生じさせるためのものである。

【0078】スクリュウの輪郭はスクリュウの縦軸に対して、強烈なレベルの加工を伴う帯域では好ましくは10ないし30°、また前進帯域では20ないし40°の傾斜角を有する。

【0079】好ましくは4つの帯域9、10、11、12がミキサー本体に沿って設けられ (図2)、2つは主に前進のためのもの、2つは主に機械加工のためのものであって、とくに第1端Oから2番目及び4番目の帯域10および12は強烈な機械加工に用いるためのものである。

【0080】好ましくは、第2帯域10において2つのスクリュウは接線輪郭 (tangential profiles) を有し、さらにより好ましくは、コンパウンド中の成分の分散を高めるために帯域12の2つのスクリュウは連動する。

【0081】これらの解決策すべてにおいて、A-A部分およびB-B部分は、スクリュウの輪郭がブレンドの強烈な機械加工にとくに適する帯域に設置される。

【0082】ブレンドの温度及び粘度値は、公知のように前記プラントの押出機に設けられた冷却及び調節装置によってさきに規定した範囲内に保たれる。

【0083】シランとシリカの反応は好ましくはミキサーを出る際に少なくとも85%完了している必要がある。反応の程度は、すべて公知であって本発明には含まれない装置及び方法によって測定される。

【0084】本発明によれば、ブレンドの混合及び前進のための径路の中間範囲はブレンドを移送して冷却させるための装置4によって形成される。この冷却及び移送装置は図1ではその縦軸を便宜的にミキサー2の排出孔および一軸スクリュウ押出機 (あとで説明する) の供給孔と並べて示してあるが、前記装置は他の位置に置くこともできるし、さらにその軸を種々の他の向きにすることもできる。

【0085】本発明による装置4はミキサーを出るブレンドを冷却して架橋温度よりも低い温度にするために用いられ、これは、装置の両端間、すなわち入口部分C-Cから出口部分E-Eまで材料を移送するのに必要な少量の機械仕事以外はブレンドに機械仕事を実質的に供給することなく行われる。図1に示す好ましい配置では、ミキサー2の出口部分C-Cは装置4の入口部分C-Cと実質的に一致することに注目しなければならない。

【0086】装置4の多くの異なる好ましい態様が可能であり、そのすべては、好ましくは装置の内部空間を外部環境、したがって外界温度から隔離する装置内のガス状もしくは液状または両方の流体の循環に基づく制御された冷却システムを備える。1つの可能な態様は材料を移動させるために装置の出口部分の面に直角の垂直軸を有するように配設させたアルキメデススクリューを用いることを意図し、別の変法は、一軸スクリュー押出機の入口に近接して、装置の出口部分に収斂する2つの傾斜軸上に回転中心を配列させる複数の一對の歯車を意図する。この2つの軸は、最大開度 (divergence) の位置において装置の入口部分、すなわち二軸スクリューミキサーの出口部分に近接する。

【0087】第1の解決策において、装置4のスクリューの垂直配置は材料の移送のみを助けるために選択されているが、同時にアルキメデススクリュー内に水を循環させることによって材料を冷却する。

【0088】さらに好ましい解決策において、図3に概略示した装置4は互いに反対方向に回転する2つのスクリュー13、14を備えて、軸を前記のように傾斜させる。スクリュー対の軸の内部分に水を循環させて材料を冷却する。

【0089】装置4の態様に関係なく、最高160℃の温度でミキサー2を出る材料を好ましくは100ないし110℃の温度に冷却し同時に、対応する粘度が650ないし600 Pa・sであることを確かめながら、さらに加硫性コンパウンドを生成させるためにブレンド中に分散させる必要がある加硫系の成分とともに、下流の一軸スクリュー押出機に連続的に導入する。

【0090】好ましくは装置4を出る材料は約100℃の温度で一軸スクリュー押出機に導入する。

【0091】本発明によりブレンドを混合して前進させるための径路の初期範囲は実質的に、押出機の両端間を測定した長さが“1”であり、該押出機本体と同じ長さ1の一軸スクリューを備えた押出機からなり、この押出機はその縦の長さに沿って押出機の前記本体内のブレンドを混合および移送させるために適当な形状の羽根を有する。通常押出機の本体は所望の正確な断面を有する半製品を押出すために適当な形状をした出口ダイで終わる。

【0092】押出機本体の装入ホッパーの開口部は前記最終範囲の入口部分E-Eと実質的に一致し、また排出する材料のための出口ダイの開口部は前記範囲の出口部分F-Fに実質的に一致する。本発明によれば、この種のミキサーはスクリューの直径“d”対押出機本体の長さ“1”の比が6ないし12である。

【0093】図1に記載され説明されるプラントにおいては、一軸スクリュー押出機5の長さ“1”は900mmで、1/dの比は10に等しい。また、図に示した配置において、押出機5の入口部分E-Eは装置4の出口部分に実質的に一致することに注意する必要がある。

【0094】一軸スクリュー押出機は、たとえばBerstoffs社やKrupp Maschinentechnik社を含む多くの会社から“Pin Convert”という製品名で当業者には公知の種類の機械であることができる。

【0095】好ましくは押出機5の出口部分F-Fにおける温度値 $T_F$ および粘度値 $\eta_F$ はそれぞれ100ないし110℃及び550ないし600 Pa・sであり、好ましくは入口部分の対応する値よりも大きくはない。

【0096】本明細書に記載するプラントにおいて、押出機5の出口ダイは幅が300ないし350mmで厚さが6ないし8mmのコンパウンドシート、あるいはまた同容量のトレッドバンドの断面对大きさに基づく形状を有するコンパウンドストリップを連続的に押出すような寸法を有する。

【0097】ところでトレッドゴムを連続製造するための本発明の方法の実際の態様を説明しよう。

【0098】スチレンブタジエンゴム (SBR) からなり硫黄と架橋させることができるベースポリマー、シリカを含む補強充填剤、すくなくとも1個の硫黄原子を含有するシランからなるシリカ結合剤、加硫系を除く種々の他の成分、および他の加工成分と一緒にホッパー3に充填した。ポリマーと補強充填剤の充填を容易にするためには、マスターバッチ (カーボンブラックまたはシリカを含む)、すなわちポリマーと補強充填剤のプレミックスブレンドを用いるのが便利であろう。

【0099】より詳細には、ホッパーを経て導入されるブレンドの諸成分はポリマーベース100重量部に対して下記重量部に相当した。

ポリマーベース、SBRゴム	100
N115型カーボンブラック (Cabot Corporation)	30
VN3 シリカ	35
エクステンダー油	1.5
シラン Si69	3.5
クマロン樹脂	7.5
酸化亜鉛	2.5
ステアリン酸	2
老化防止剤 6PPD (Santoflex 13)	1.5

## 疲労防止剤 TMQ (Vulcanox)

## 1. 5

シリカの量はポリマーベース100重量部当たり10から90重量部に及ぶことができ、該シランはシリカ100重量部当たり4ないし15重量部、好ましくはシリカ100重量部当たり8ないし10重量部である。

【0100】シリカはBET法により測定して175m<sup>2</sup>/gに等しい表面積を有し、好ましくはその表面積は100ないし300m<sup>2</sup>/gであるべきである。具体的にはDegussaから販売されるVN3型シリカであった。

【0101】シリカ結合剤はシラン類であって、とくに下記のものを使用することができる。ビス(2-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(2-トリメチトキシシリルエチル)テトラスルフィド。

【0102】好ましくは商用呼称Si69という名称で公知のDegussaから販売されているシラン[ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルファen]を使用した。

【0103】ホッパー3に導入された成分は押出機本体の第1帯域9に搬送され、そこで毎分45ないし55回転の角速度で開転する一対のスクリュウの力によりプレミックスされ、このプレミックスが押出機本体に沿って前進させられるブレンドを生じる。

【0104】とくにシリカとシランの化学反応が開始され、この反応はさらに徐々に製造サイクル全体にわたって進行する。

【0105】さてブレンドは第2帯域10に流入し、該帯域中の材料の機械加工は、ベースポリマー中のシリカおよび他の成分の高レベルの分散が得られるように、とくに強烈である。

ジフェニルグアニジン(DPG 80)

1. 25

ベンゾチアジルスルフェンアミド(TBBS)

1. 5

硫黄

1

シクロヘキシルチオフタルイミド

0. 2

押出機5においてブレンドは、モーターユニット(図示せず)による角速度が毎分35ないし45回転の適切なスクリュウの回転によって前方に送られかつ可逆回転可能に混合される。加工時間は2ないし3分間である。材料の機械加工はミキサー2で行われる機械加工よりも実質的に少ない。

【0114】本発明による方法の重要な態様の1つは一軸スクリュウ押出機による実質的に一定の温度における加硫剤の分散である。加硫系の分散は、早期架橋の恐れを伴うと思われる大きな温度上昇を生じることのない適度の混合で行われる。

【0115】一軸スクリュウ押出機は、機械加工が強烈ではなく、ブレンドの熱プロファイルの反転を生じないように制御され、その温度は実際に100-110℃の

【0106】第2帯域10のB-B部分ではブレンドが約55℃の温度T<sub>B</sub>および約8000Pa・sの値を有する粘度 $\eta_B$ に達する。

【0107】つぎの第3帯域11は主に最終帯域12に向かう材料の前進を促進し、そこで材料はA-A部分に到達して約120℃の温度T<sub>A</sub>および約600Pa・sの粘度 $\eta_A$ を有する。

【0108】最終帯域12はこれもシリカの分散とブレンドの均一化を最大にするために強烈な機械加工が行われる帯域である。

【0109】出口部分C-Cにおけるブレンドは150℃以上で160℃以下の温度T<sub>C</sub>を有し、粘度 $\eta_C$ は340Pa・sであって、温度が前記範囲内で変るにつれて、この値の±10%変動する。

【0110】指示された配合及びさきに規定された機械的性質に伴い、ミキサー2の処理量は毎時200ないし400kgであることができ、ブレンドの加工時間は2から3分にわたることができ、コンパウンドは毎秒0.7ないし1.1cmの速度で前進する。

【0111】ミキサーを出るブレンドは直接間断なく冷却および移送装置4に搬送され、そこで外界の温度変化には全く影響を受けないように冷却されて、約100℃の温度および約600Pa・sの粘度で一軸スクリュウ押出機5の装入ホッパーに到達する。冷却装置内の滞留時間は2ないし3分間である。

【0112】他の成分を押出機5のホッパーに導入することができるが、とくに加硫系の成分が導入される。

【0113】さらに具体的には、ホッパーに送られる他の成分には下記のもの(加硫促進剤)がベースポリマー100重量部当たりそれぞれの重量部で包含された。

範囲内に実質的に一定に留まり、一方粘度は実質的に約500Pa・sの値まで低下する。

【0116】一軸スクリュウ押出機5は連続的にコンパウンド押出物を押出し、それを30℃未満の温度に冷却して、たとえば重なり合ったループ状のシート形で適当な容器に集め、その後さらに特定形式のタイヤを製造するのに望ましいトレッドバンドの形状に一致する形状を有する半製品を得るために別の装置で加工する。

【0117】他の好ましい態様では、一軸スクリュウ押出機は連続長さのトレッドバンドに相当する無限長のストリップを直接押出すために適当な形状の出口ダイを備える。

【0118】本発明をさらに明らかにするために、X軸にミキサー2の第1端OからのB-B部分、A-A部

分、C-C部分の距離を長さLに対する百分率値で表示し、Y軸にこれらの箇所の対応する温度を表示するグラフを図4に示す。

【0119】すでに述べたように、ミキサーの態様に関係無く、コンパウンドの前進及び機械加工の様相が、材料の所定の温度及び粘度勾配によって特徴づけられるブレンドの熱プロフィールを生じさせるように行われるという事実は、本発明の方法の最も重要な特徴の1つである。

【0120】図4のグラフは、本発明による方法によって規定される温度変化を維持しなければならない範囲内の最大値及び最小値をそれぞれ定性的に定める2本の線KおよびK'を示す。

【0121】いいかえると、ホッパー3に導入される材料から生成するブレンドは、ミキサー2中でKおよびK'の2本の線上のみならずこれら両線の内側に入る温度値を選ぶことができる。

【0122】本発明による方法は、好ましくはA-A部分が、線Kによって定められる温度を上回る温度及び線K'によって定められる温度を下回る温度に到達するのを防止することを意図する。この理由は、コンパウンドを機械加工するプロセスが万一線Kによって定められる値を上回る温度を可能にすれば、A-A部分とC-C部分との間に破線tに沿う温度のばらつきがあり、それによってC-C部分は160℃を上回る値に達して、コンパウンドの早期架橋が起こる危険を生じるであろうということである。

【0123】したがって、プロセスがA-A部分を線K'によって定められる値を万一下回る温度に到達させるならば、A-A部分とC-C部分との間の温度が破線t'に沿ってさらに進行し、C-C部分は150℃を下回る温度値に達してシリカとシランの反応が不完全になるという恐れを生じるであろう。

【0124】この点に関し、本発明のコンパウンドにおいて得られる改善の考えられる理由は、本発明による方法において、シリカとシランの化学反応が行われる方法に起因するかもしれないと考えられる。

【0125】シラン化度は、Y軸が百分率値で表されたシラン化度Rを示し、X軸が反応が行われる間の時間(分で表す)を示す図5のグラフから少なくともある近

似値まで定性的に表しうることが見出された。

【0126】グラフを検討すれば分かるように、同じ温度に対する反応は、長時間を除いて、初期に急速なシラン化の増大を示した後次第に低下して高度のシラン化に達する。

【0127】さらに、等しい反応時間tに対するシラン化度は温度が上昇するにつれて増大する( $T_1 < T_2 < T_3$ )。

【0128】このようにシランとシリカの反応は温度及びこの温度がどれだけ長く作用するかによって決まり、実際には、成分の初期の混合の段階からブレンド中の加硫系の分散の完了までのコンパウンドの製造サイクル全体に影響を与える。

【0129】公知の方法では、コンパウンド調製サイクルにおいて時々生じるブレンドの周期的冷却段階がシラン化度の不均一状態をもたらす、これが最終半製品の均一性に悪影響を与える。

【0130】さらに、プロセスがA-A部分において万一前記よりも高い粘度値を容認する場合には、最後にポリマー塊中のシリカの不十分な分散の徴候である過度の粘度値を維持する恐れがあるであろう。

【0131】他方、プロセスがA-A部分において、万一すでに示されている値よりも低い粘度値を容認するならば、材料はC-C部分において好ましくない過度の流動度に達するおそれがあり、その結果として生じる過度の粘着性がタイヤ製造の以後の工程に多くの問題を生じるであろう。

【0132】見てわかるように、プロセスによって容認される温度のばらつきが小さい結果として、2本の線KおよびK'によって包囲される範囲はかなり限られ、このことは以下の試験で明らかとなるように、最終製品の諸性質の高度の均一性に反映される。

【0133】前記の特許出願に記載されているようなバンバリー型ミキサーを用いる公知の回分法によって得られる半製品を本発明による方法によって得られた半製品と比較した。

【0134】トレッドバンドを製造するために設計されたような比較半製品は本文に記載したものに一致する同じ化学組成を有した。

表1

本発明により製造したコンパウンド				公知の方法により製造したコンパウンド			
粘度	CA1	CA3	IRHD	粘度	CA1	CA3	IRHD
82	2.25	8.22	75.9	72.8	2.07	8.5	71.4
81	2.33	8.35	76.9	77.4	2.6	10.2	77.5
81	2.1	8.56	75.4	74.3	2.3	9.4	75.7
82	2.42	8.42	78.3	72.1	2.51	9.8	75.8
82	2.19	8.34	78.7	73	2.43	10	75.8
80	2.03	8.5	74.1	70.4	2.4	9.4	75
79	2.19	8.45	75.2	71.7	2.47	10.3	74.5

78	2.12	8.54	74.9	72.3	2.59	9.7	74.5
78	2.25	8.55	76.5	72.7	2.61	9.2	76
平均値 x							
80.33	2.21	8.44	76.22	72.97	2.44	9.61	75.33

標準偏差 1σ							
1.66	0.12	0.12	1.55	1.97	0.17	0.56	1.67
既知の値に対する本発明のコンパウンドの1σ値の変動率							
粘度	CA1	CA3	IRHD				
+15.7%	+29.4%	+78.5%	+7.1%				

上記の表を下記諸性質に関する比較試験の結果と対照する。

・加硫系をコンパウンドに添加した後の粗半製品の粘度；モンサントMV2000Eの機器を使用し、ISO標準法289-1の方法ML(1+4)に従い100℃の温度においてムーニー単位で測定を行う。

・加硫後の半製品のテストピースについての100% (CA1) および300% (CA3) の伸びにおけるモジュラス値；ISO標準法37に従い、テストピースについて上記伸びを生じさせるのに要するMPa (メガパスカル) 単位の力を測定することによって試験を行った。

・加硫半製品のテストピースにおける硬度；硬度はISO標準法48により処理してIRHD単位で測定した。

【0135】表1から直接知ることができるように、本発明による方法によって製造されるコンパウンドは、試験した性質の値の標準偏差の小さいことからわかるように、公知の方法によって製造したコンパウンドよりもかなり均一性がある。

【0136】標準偏差の統計的法則により、平均値のまわりに分布するある数の値が与えられたとすると、標準偏差1σ 2σ 3σは平均値からの偏差によって前記量の値のそれぞれ68.26%、95.44%および99.73%が存在する区間の大きさを示す。

【0137】標準偏差の理論により、周知の数学式を用いて、一組の任意の値の標準偏差値を容易に計算することができる。平均値の周りの幅広い拡がりとは極めて大きな標準偏差を生じ、一方前記平均値の周りの極めて集中した値は非常に小さい標準偏差を生じる。

【0138】100%および300%の伸びにおけるモジュラスの性質において得られた改善は上記の表でとくに明瞭に見ることができる。

【0139】たとえば我々が本発明のコンパウンドのモ

ジュラスCA3を考える場合に、正規分布の統計的法則によって0.12に等しい表に記載された1σの値が与えられたとすると、テストピースの範囲全体の値の99.73%は±3σ、すなわち±0.36 (0.12×3) に等しい区間内にある。同じ計算を公知の方法によって製造したコンパウンドのCA3モジュラス値について行くと、±1.68、すなわち0.56×3に等しい区間の対応する値が求められる。

【0140】比較コンパウンドのCA1モジュラス値について計算を繰り返すと、±0.51の値と比較して±0.36の値が求められる。

【0141】数値の検討を粘度及び硬度の性質まで広げるときに同様の結果が得られ、とくに本発明によって製造した粗コンパウンドのテストピースの実質的に100% (99.73%) は、公知の方法で製造したコンパウンドの場合の±5 (1.97×3=5.91) をかなり超える±3σ範囲内の粘度値と比べて、±5 (1.66×3=4.98) よりも小さい±3σ範囲内の粘度値を有する。

【0142】本発明はさらに、公知の方法よりもかなり少ないエネルギー消費量で実施されるプロセスの利点を有する。

【0143】この点に関し下記の表2で、左側の公知の方法のエネルギー消費量と右側の本発明による方法のエネルギー消費量を比較する。

【0144】両方の方法におけるコンパウンドはすでにさきに述べたものである。公知の方法は、この説明においてすでに数回述べた該出願人の特許出願の工程に従って実施される。

【0145】エネルギー消費量の数値はコンパウンドの機械加工の種々の段階においてモーターによって吸収される仕事率を測定することによって得られた。測定値の単位はkW/kgである。

表2

公知の方法、回分式		本発明による連続法	
段階1	0.115 kW/kg	二軸スクリーミキサー	0.150 kW/kg
段階2	0.080 kW/kg	一軸スクリー押出機	0.030 kW/kg
最終段階	0.065 kW/kg	移送装置	-----

ミキサーおよび押出機によって吸収される仕事率の合計に対して無視できる影響しか及ぼさないので移送及び冷

却装置4の消費量は表には示さない。

【0146】公知の方法の消費量の合計は、本発明によ



る方法の場合の消費量の $0.180\text{ kW/k g}$ と比べて、 $0.260\text{ kW/k g}$ である。

【0147】公知の方法のエネルギー消費量が多い理由の1つは各冷却後に室温から約 $100^{\circ}\text{C}$ の温度にコンパウンドの温度を戻すのに必要な工程であるといえよう。

【0148】本発明による方法は、ミキサー2を出る材料を直接冷却装置4に搬送し、該冷却装置から約 $100^{\circ}\text{C}$ の温度の一軸スクリー押出機に直接導入するのでこのようなエネルギー消費が避けられる。さらにエネルギー消費量のこれ以上の低下は公知の方法で行われるよりも少ないコンパウンドの全般的な機械加工による。

【0149】低エネルギー消費量は、表1に記載したデータによればモンサントMV2000Eの機器を用いて測定された粘度値によって示される。

【0150】見て分かるように、一軸スクリー押出機を出る押出物の粘度は公知の方法の最終生成物の粘度よりも約10%高く、この予期しない結果は本発明による方法によってコンパウンドに与えられる機械加工の少なさがベースポリマーの分子鎖の破断を少なくしているが、それにもかかわらず実質的に同程度のシリカの分散及びシラン化度が得られていることを示す。

【0151】いいかえると、先行技術の方法はコンパウンドに過度の機械加工を与え、シリカの分散度及びコンパウンドのシラン化度を高める代わりに、ポリマーの構造特性を低下させ、その結果最終製品の品質レベルに思

わしくない影響を与える。

【0152】この結果は、実際に使用時のタイヤの性能に関して好適に実証され、とくにさきに述べた公知の従来の構造を有し、本発明による方法及び前記配合のコンパウンドによって製造された $100^{\circ}\text{C}$ で測定して76ML(ムーニー)を上回り、好ましくは78ないし82ML(ムーニー)の粗粘度を特徴とするトレッドバンドを備えたタイヤは、公知の回分法によって製造された同じコンパウンドのトレッドバンドが $100^{\circ}\text{C}$ で測定して73ML(ムーニー)以下の粗粘度を有する点以外は試作品タイヤと全く同一の比較タイヤよりも、とくに耐摩耗性が大きくまた転がり抵抗性が小さい点に関して優れた性能レベルを示している。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明による方法を行うためのプラントの略図である。

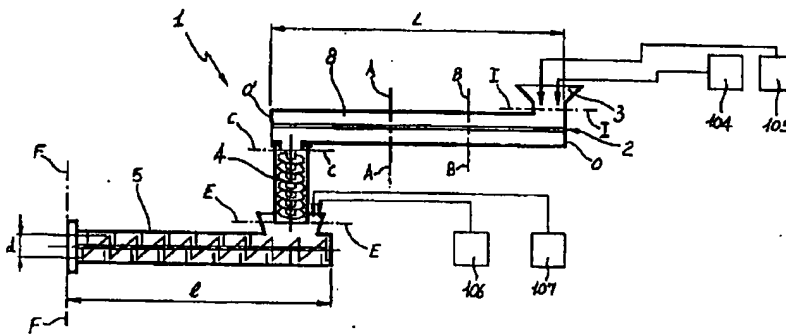
【図2】図2は、図1に示すプラントの第1詳細図である。

【図3】図3は、図1に示すプラントの第2詳細図である。

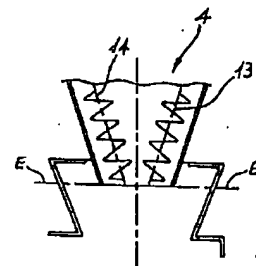
【図4】図4は、本発明による方法を行うために設計されたプラントに見込まれる温度の変動をプロットしたグラフである。

【図5】図5は、トレッドバンドを製造するプロセスにおけるシリカ/シラン反応の進行を示すグラフである。

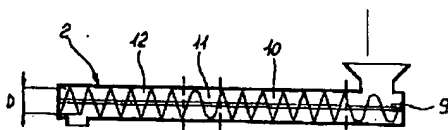
【図1】



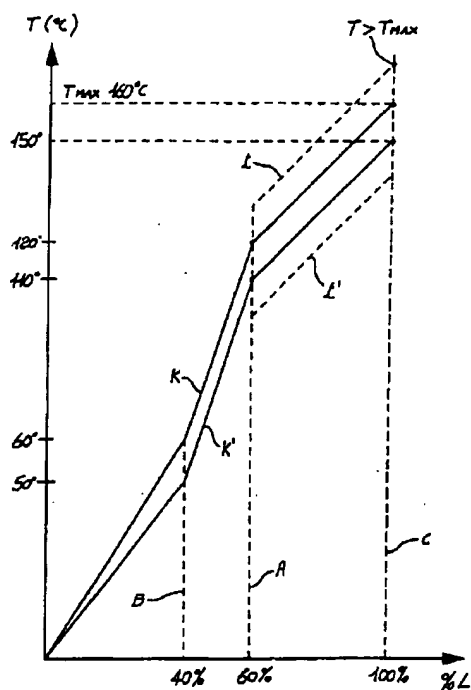
【図3】



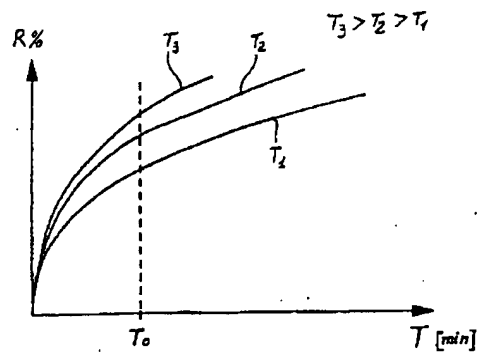
【図2】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 ロベルト・ベッシーナ  
 イタリア共和国ミラノ、20037 バデル  
 ノ・ドゥニャーノ、ヴィア・サン・ミケ  
 レ・デル・カルソ 9

(72)発明者 アントニオ・プローニ  
 イタリア共和国26900 ロディ、ヴィア・  
 プラターニ 51

【外国語明細書】

1. Title of Invention

"CONTINUOUS PROCESS FOR PRODUCING SEMI-FINISHED RUBBER  
PRODUCTS WITH A SILICA REINFORCING FILLER, FOR TYRES,  
AND TYRES THUS PRODUCED"

## 2. Claims

1. Process for producing a rubber compound, for use in vehicle wheel tyres, whose ingredients include a polymer base containing an unsaturated chain which can be crosslinked with sulphur-based systems, at least one silica-based reinforcing filler, a silica-binding agent based on a silane containing at least one sulphur atom and a vulcanizing system, this process comprising the phases of
  - feeding the said ingredients continuously into a path for mixing and advancing the blend, along which mixing of the said ingredients and advance of the blend take place together, the said path having an initial stretch, an intermediate stretch and a final stretch, each of the said stretches being defined between a blend inlet section and a blend outlet section, the outlet section of each stretch essentially matching up with the inlet section of the next stretch,
  - feeding the said vulcanizing system continuously into the inlet section of the final stretch, and
  - maintaining, in the said outlet section of the said first stretch, temperature and viscosity values for the said blend within defined ranges by means of controlling the heat profile of the said blend inside the said first stretch.
2. Process according to Claim 1, characterized in that the said heat profile of the blend is controlled by determining the said temperature and viscosity values each in at least one respective first intermediate section, lying between the said inlet and outlet sections of the said first stretch.

3. Process according to Claim 2, characterized in that the said first intermediate sections coincide in the same section A, located at a distance from the inlet section of the said first stretch which is between 55% and 65% of the distance L which exists between the said inlet and outlet sections of the said first stretch.
4. Process according to Claim 1, characterized in that the said heat profile has a temperature  $T_A$  between 110 and 120°C and a viscosity  $\eta_A$  between 540 and 660 Pa\*s at the temperature  $T_A$  in the said first intermediate section and a temperature  $T_c$  between 150 and 160°C and a viscosity  $\eta_c$  between 300 and 380 Pa\*s at the temperature  $T_c$  in the said outlet section of the said initial stretch.
5. Process according to Claim 1, characterized in that the said blend is cooled in the said intermediate stretch in a manner which is protected from variations in ambient temperature.
6. Process according to Claim 1, characterized in that the said heat profile of the blend is controlled by determining the said temperature and viscosity values each in at least one respective second intermediate section, lying between the said inlet and outlet sections of the said first stretch.
7. Process according to Claim 6, characterized in that the said second intermediate sections coincide in the same second intermediate section B, located at a distance from the inlet section of the said initial stretch which is between 35% and 45% of the distance L which exists between the said inlet and outlet sections of the said initial stretch.

8. Process according to Claim 7, characterized in that the said heat profile has a temperature  $T_b$  between 55°C and 65°C and a viscosity  $\eta_b$  between 8500 Pa\*s and 7000 Pa\*s at the temperature  $T_b$  in the said second intermediate section.
9. Process according to Claim 1, characterized in that the said heat profile has a temperature  $T_E$  between 100 and 110°C and a viscosity  $\eta_E$  between 600 and 650 Pa\*s at the temperature  $T_E$  in the said inlet section of the said final stretch.
10. Process according to Claim 1, characterized in that the said heat profile has a temperature  $T_F$  not above 110°C and a viscosity  $\eta_F$  between 550 and 600 Pa\*s at the temperature  $T_F$  in the said outlet section of the said final stretch.
11. Process according to Claim 1, characterized in that from 10 to 80 parts by weight of the said silica-based reinforcing filler per 100 parts by weight of the said polymer base are fed continuously into the inlet section of the said initial stretch.
12. Process according to Claim 1, characterized in that from 4 to 15 parts by weight of the said binding agent per 100 parts by weight of the said silica-based reinforcing filler are fed continuously into the inlet section of the said initial stretch.
13. Process according to Claim 1, characterized in that the said binding agent comprises four sulphur atoms.
14. Process according to Claim 1, characterized in that the said binding agent is bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulphane.

15. Process according to Claim 1, characterized in that the said initial stretch of the said path for mixing and advancing the blend is formed by a twin-screw mixer.
16. Process according to Claim 15, characterized in that the said screws rotate in opposite directions.
17. Process according to Claim 15, characterized in that the spin speed of each screw is between 45 and 55 revolutions/minute.
18. Process according to Claim 1, characterized in that the said final stretch of the said path for mixing and advancing the blend is formed by a single-screw extruder.
19. Process according to Claim 18, characterized in that the spin speed of the screw is between 35 and 45 revolutions/minute.
20. Process according to Claim 1, characterized in that the rate of advance of the said blend in the said initial stretch is between 0.5 and 1.5 cm/sec.
21. Process according to Claim 1, characterized in that the throughput of the said blend along the said mixing and advance path is between 200 and 400 kg/hour.
22. Process according to Claim 1, characterized in that the throughput time in the said mixing and advance path, from the inlet section of the said initial stretch to the outlet section of the said final stretch, is between 5 and 10 minutes.

23. Process according to Claim 1, characterized in that the power absorbed to mix and advance the said blend along the said mixing and advance path is, in its whole, less than 0.250 kW/kg.
24. Process according to Claim 23, characterized in that the said power is between 0.165 kW/kg and 0.2 kW/kg.
25. Process according to Claim 23, characterized in that the power absorbed in the said initial stretch is at least equal to 75% of the overall power absorbed in the said path.
26. Semi-finished product extruded by a plant for the continuous production of a rubber compound, for use in tyres for vehicle wheels, whose ingredients include a polymer base containing an unsaturated chain which can be crosslinked with sulphur-based systems, at least one silica-based reinforcing filler, a silica-binding agent based on a silane containing at least one sulphur atom and a vulcanizing system, characterized in that it was produced by a process according to any one of Claims 1 to 25.
27. Semi-finished product extruded by a plant for the continuous production of a rubber compound, for use in tyres for vehicle wheels, whose ingredients include a polymer base containing an unsaturated chain which can be crosslinked with sulphur-based systems, approximately 35 parts by weight of silica-based reinforcing filler and 30 parts by weight of carbon black per 100 parts by weight of said polymer base, approximately 3.5 parts by weight of binding agent, the said silica-binding agent consisting of a silane containing four sulphur atoms, and a vulcanizing system, characterized in that the compound of the said



semi-finished extrudate has a viscosity, measured at a temperature of 100°C, above 76 ML (Mooney).

28. Semi-finished product according to Claim 27, characterized in that the said viscosity has a value of between 78 and 82 ML (Mooney).
29. Semi-finished product according to Claim 27, characterized in that a continuous strip of indefinite length is formed, with a cross-section corresponding to the shape of a tyre tread band.
30. Tyre for vehicle wheel, comprising a casing formed of at least one reinforcing ply folded up at its edges around a pair of bead-cores, a tread band and a belt placed between the casing and the tread band, characterized in that the tread band is obtained from a semi-finished vulcanizable product by means of a process according to any one of Claims 1 to 27 above.
31. Tyres for vehicle wheels, comprising a casing formed of at least one reinforcing ply folded up at its edges around a pair of bead-cores, a tread band and a belt placed between the casing and the tread band, the said tread band including in the ingredients a polymer base containing an unsaturated chain which can be crosslinked with sulphur-based systems, from 10 to 90 parts by weight of silica-based reinforcing filler per 100 parts by weight of polymer base, from 8 to 10 parts by weight of a silica-binding agent per 100 parts by weight of the said reinforcing filler, the said binding agent consisting of a silane with four sulphur atoms, and a vulcanizing system, characterized in that 99.73% of a plurality of test pieces taken from the corresponding tread bands have a modulus value, with respect to 100% and 300% elongation, which falls within a range  $\pm 3\sigma$ , about the average value of the said plurality of moduli of less than  $\pm 0.5$ .
32. Tyres according to Claim 31, characterized in that the said range is equal to  $\pm 0.36$ .

### 3. Detailed Description of Invention

5 The present invention relates to a continuous process  
for producing a rubber compound which can be hot-  
crosslinked with sulphur, comprising a polymer base  
containing a crosslinkable unsaturated chain, supple-  
10 mented with at least one silica filler and a silica-  
binding agent containing at least one sulphur atom;  
more specifically, the invention relates to a process  
for producing semi-finished products formed from the  
said compound, in particular tread bands, as well as to  
15 tyres which can be obtained from the said semi-finished  
products.

In the following description and in the subsequent  
claims, the expression polymer base containing a  
crosslinkable unsaturated chain is intended to refer to  
20 any natural or synthetic, non-crosslinked polymer which  
can acquire all the physico-chemical and mechanical  
properties typical of elastomers after crosslinking  
(vulcanization) with sulphur-based systems.

25 The semi-finished products for tyres to which the  
invention relates are formed of compounds of varying  
chemical composition, which are appropriately selected  
in order to obtain, after vulcanization, tyres with  
particular properties and performance levels.

30 The said semi-finished products are, in particular,  
tyre side walls and tread bands.

In certain applications, semi-finished products for  
35 tyres with rubber reinforced by so-called "white" fil-  
lers are required; purely as a guide, it is pointed out  
here that these are inorganic-type reinforcing fillers  
such as chalk, talc, kaolin, bentonite, titanium  
dioxide, silicates of various types and silica, which

are referred to hereinbelow as silica fillers for simplicity. In particular, it is known to use tread rubbers which comprise reinforcing silica fillers in order to reduce the tyre's resistance to rolling.

5

Since silica has little affinity for the polymer base, it is necessary to add a silica-binding agent, advantageously consisting of a silane, which is capable of chemically attaching the silica to the polymer matrix during vulcanization of the compound: the  
10 abovementioned chemical attachment is optimally achieved when the silica and the silane are incorporated into the compound together.

15 However, the need to incorporate the silica and the silane together into the compound places a constraint on the maximum temperature which can be reached during the mechanical processing of the compound by mixing: the temperature needs to be carefully maintained below  
20 165°C, otherwise irreversible thermal degradation of the binding agent takes place.

Unfortunately, in complying with this temperature constraint, there is a substantial reduction precisely in  
25 this mechanical mixing action, which is essential for optimum dispersion of the silica in the polymer matrix.

The resulting insufficient dispersion of the silica in the compound in turn gives rise to a whole range of  
30 drawbacks essentially related to large variability and non-uniformity of the physico-mechanical properties of the mixture between one region and another.

Moreover, incorporation of the vulcanizing system into  
35 the compound also requires that a temperature of 110°C is not exceeded during processing, and since each mechanical processing operation involves a gradual increase in the temperature of the compound, the abovementioned compounds are produced by the so-called

"batchwise" system, that is to say in non-continuous amounts, of about 200-300 kilograms for each load, so as to be able to stop the processing cycle in order to carry out alternating cooling cycles during manufacture  
5 of the compound.

A general process for the mechanical processing of a rubber compound with silica and silane is the subject of the publication "Silica based tread compounds: Back-  
10 ground and performances", page 14, table IV, published by Degussa on the occasion of the Tyretex '93 conference which was held in Basilea on 28-29 October 1993.

According to that process, the silica and silane are  
15 added to the rubber compound at the same time, while keeping the processing temperature below 160-165°C in order to avoid premature crosslinking of the silane from taking place by exceeding this temperature.

20 From US patent 5,227,425, a process is also known for the production of tread bands which are obtained by mixing a polymer base formed of a diene conjugated with a vinylaromatic compound having a vinyl group content of between 5% and 50%, this polymer base having a high  
25 silica content and containing a silane.

The base polymer and the silica undergo mechanical processing in a mixer or extruder until a minimum temperature of 130°C but one not exceeding 180°C, and  
30 preferably between 145°C and 180°C is reached. According to another example, the polymer and the silica undergo mechanical processing in two distinct phases separated from each other by an intermediate cooling phase. In the first phase, the base polymer,  
35 the silica and crosslinking agent undergo mechanical processing until a temperature above 145°C, preferably between 145 and 170°C, is reached.

The blend obtained is cooled to a temperature below 100°C, preferably about 60°C, and, in a second phase, it then undergoes mechanical processing in a Banbury mixer (internal mixer) together with other ingredients, but not the vulcanization system, until a temperature of between 145 and 170°C is again reached.

Next, the blend thus obtained is again cooled to a temperature below 100°C, preferably about 60°C, after which the vulcanization system is added to the blend by means of a final mechanical processing operation in a two-cylinder mixer (external mixer), while keeping the temperature at a value below 100°C.

Italian patent application No. 95IT-MI000359A, from the same Applicant, which is aimed at improving the dispersion of the silica in the base polymer, describes a process in which, firstly, the base polymer is mixed with the silica in a closed rotary mixer (Banbury) until a temperature of between 165 and 180°C is reached, after which the blend is cooled to room temperature.

In a second phase, the silane is added and the compound and the silane-binding agent again undergo intimate mixing in a Banbury mixer until a temperature of 135°C is reached, after which the compound is again cooled to room temperature.

In a final phase, the ingredients of the vulcanization system are added to the compound and further mixing is carried out in a Banbury mixer without exceeding a temperature of 100°C.

A number of continuous processes in which silicone rubbers, reinforcing fillers, including silica, and further ingredients, including silanes, are mixed together, are likewise known from patents EP 0,258,159 B1 and US 5,409,978.

In particular, the process of patent EP 0,258,159 B1 uses a twin-screw mixer followed in series by a single-screw extruder whose outlet is fitted with a filter placed before a die.

The twin-screw mixer comprises two screws arranged side by side which rotate in the same direction.

10 The charge introduced into the twin-screw mixer is composed of the base polymer, available from silicon product manufacturers, a powdered charge such as silica and silane compounds.

15 The compound leaves the twin-screw mixer at a temperature of between 150 and 250°C and is introduced directly into the single-screw extruder, passing, at the end, through the filter and the die, from which it exits at a temperature of between 120 and 220°C.

20 In a further example, it is mentioned that the compound leaves the twin-screw mixer at 231°C and at a pressure of 2 bar; the compound is then conveyed to the filtering zone at a pressure of 70 bar and leaves the die at 170°C.

The description gives no indication as to the addition of vulcanization agents.

30 The process of US patent 5,409,978 uses two twin-screw mixers for obtaining a silicone rubber compound; the first mixer comprises a pair of screws rotating in the same direction, while in the second the screws rotate in opposite directions. The base polymer, the silica and the silane ingredients are mixed in the first mixer, until a temperature of between 200 and 300°C is reached.

The extrudate is conveyed directly to the second mixer, which it leaves at a temperature of between 150 and 300°C. These temperatures are tolerable since the silane ingredients used contain no sulphur and therefore cannot initiate premature vulcanization.

The cooling can be carried out using, for example, a conveyor belt or an extruder comprising a single screw, with means for controlling the temperature.

The product obtained is formed of a silicone rubber compound which can be converted into a silicone rubber by heating after a vulcanization agent in the form of a peroxide has been added.

An inspection of the prior art shows that full examples of teaching are still not available, or otherwise known, which can be used for providing rapidly implementing continuous processes which involve little or no changing of equipment and contained labour costs, for producing semi-finished products made of reinforced rubber with silica fillers, in particular tread bands, thereby making it possible to achieve a high level of uniformity in the properties and thus performance of the product when in use.

On the one hand, batchwise processes using apparatus known under the name Banbury involve non-continuous processing of the compounds and, although the quality of their products is good, they do not satisfy the demand for speed of processing and lower manufacturing costs, and, on the other hand, continuous processes, as seen, are not suitable for the manufacture of semi-finished products for tyre technology, in particular for the production of tread bands with a high silica content.

The continuous processes referred to earlier in the prior art carry out phases of mixing a base polymer

added to reinforcing fillers including silica and silane components in order to obtain a silicone rubber.

It should first of all be pointed out that silicone rubber cannot be used in the manufacture of semi-finished products for tyres, especially tread bands, and furthermore that the high temperatures, of 200°C and over described in the known continuous processes, can be accepted only because the compounds concerned contain silanes free of sulphur atoms. If the compound were to contain silanes with sulphur atoms, as is the case in the process of the present invention, premature vulcanization and, more generally, degradation of the silane would be encountered at the temperatures indicated in the continuous processes of the prior art, resulting in scorching of the compound, the presence of lumps and other impairments.

Thus, although continuous processes can be carried out using machinery which overcomes the non-continuity of processes associated with the use of a Banbury mixer, such as twin-screw mixers and single-screw extruders, they are best for the production of semi-finished products that are different from those required for use in tyres and, if used, they would make tyres produced with this machinery unacceptable.

It should also be observed that there is an ever-increasing need to produce tyres, and thus the related semi-finished products, in particular tread bands, with a very high degree of uniformity in industrial-scale productions since, given current market globalization, all tyres of the same model, identical size and tread design have to maintain, for all potential clients and in all markets, the same levels of quality, which is generally a specific selling point, focusing in particular on resistance to abrasion, road-holding in dry and wet conditions, low resistance to rolling and excellent road handling.



5 The uniform performance of the tread rubber depends on the presence of uniform properties as regards the physical and chemical parameters of the corresponding compound.

10 The Applicant has found that of the physical parameters, the crude viscosity, the breaking load and the modulus, measured at 100% and at 300% elongation, determined on the vulcanized compound, are very significant; while of the chemical parameters, the degree of silanization acquires great importance. The Applicant's aim was to achieve high uniformity of properties for the tread bands, with minimal standard deviations between different tyres of the same type.

20 In other words, if a certain number of tread bands of the same compound are considered and the properties mentioned above measured, a good result would be felt to have been reached if, for each property, essentially 100% of the treads considered had minimal deviations from the average value for this property.

25 We will return to this point in greater detail and with more in-depth explanations later.

30 Unfortunately, the known techniques relating to continuous processes are lacking in useful information in terms of how to achieve the abovementioned values of uniformity with minimum standard deviation.

35 In this sector, the Applicant, starting from the known art relating to the production of compounds for semi-finished products, in particular tread bands, produced non-continuously as described in its Italian patent application No. MI95000359A addressed the technical problem of developing a continuous process which would give very high values of uniformity in the compounds, with standard deviations of the values of the moduli

CA1 and CA3 (at 100% and at 300% elongation) from the average value which are less than 0.5 and standard deviations of the values of the viscosity of the crude compound, from the average value of the said viscosity,  
5 which are less than 6 and preferably less than 5.5

The Applicant saw intuitively that the problem could be solved by using a process based on the continuous processing of a blend consisting of the base polymer and  
10 the various ingredients added in measured amounts and at defined points along a path of mixing and conveying of the blend by alternating phases mainly involving mixing, with a high level of absorption of mechanical work, with phases mainly involving blend advance, with  
15 a reduced level of absorption of work, while maintaining the specific value of a few physical parameters, which are taken as characterizing the heat profile of the blend, within a predetermined range by controlling the heat profile of the said blend along at  
20 least one defined stretch of the said path along which the blend is mixed and advanced.

Preferably, this control is carried out by determining the value of the said physical parameters at least at  
25 predetermined points on the said path.

The temperature and the viscosity were preferentially taken as physical parameters which characterize the abovementioned heat profile.  
30

In one of its aspects, the invention relates to a process for producing a rubber compound, for use in vehicle wheel tyres, whose ingredients include a polymer base containing an unsaturated chain which can  
35 be crosslinked with sulphur-based systems, at least one silica-based reinforcing filler, a silica-binding agent based on a silane containing at least one sulphur atom and a vulcanizing system, this process comprising the phases of

- feeding the said ingredients continuously into a path for mixing and advancing the blend, along which mixing of the said ingredients and advance of the blend take place together, the said path having an initial stretch, an intermediate stretch and a final stretch, each of the said stretches being defined between a blend inlet section and a blend outlet section, the outlet section of each stretch essentially matching up with the inlet section of the next stretch,
- 5
- feeding the said vulcanizing system continuously into the inlet section of the final stretch, and
- 10
- maintaining, in the said outlet section of the said first stretch, temperature and viscosity values for the said blend within a defined range by means of controlling the heat profile of the said blend inside the said first stretch.
- 15

Preferably, this control is carried out by determining the said temperature and viscosity values each in at least one respective first intermediate section, lying between the inlet and outlet sections of the said first stretch, and, even more preferably, in the same first intermediate section A, preferably located at a distance from the inlet section of the said first stretch which is between 55% and 65% of the distance L which exists between the inlet and outlet sections of the said first stretch.

20

25

Even more preferably, the abovementioned heat profile has a temperature  $T_A$  between 110 and 120°C and a viscosity  $\eta_A$  between 540 and 660 Pa\*s at the temperature  $T_A$  in the said first intermediate section and a temperature  $T_C$  between 150 and 160°C and a viscosity  $\eta_C$  between 300 and 380 Pa\*s at the temperature  $T_C$  in the said outlet section of the said initial stretch.

30

35

Preferably, the process of the invention also comprises the phase of cooling the blend in the said intermediate

stretch in a manner which is protected from variations in ambient temperature.

5 Preferably, the abovementioned heat profile is controlled by also determining the said temperature and viscosity values each in at least one respective second intermediate section, lying between the said inlet and outlet sections of the said first stretch.

10 More preferably, the said second intermediate sections coincide in a single second intermediate section B, located at a distance from the inlet section of the said initial stretch which is between 35% and 45% of the distance which exists between the said inlet and  
15 outlet sections of the said initial stretch: even more preferably, the said heat profile has a temperature  $T_b$  between 55°C and 65°C and a viscosity  $\eta_b$  between 8500 Pa\*s and 7000 Pa\*s at the temperature  $T_b$  in the said second intermediate section.

20 As regards the other points of control, preferably, the said heat profile has a temperature  $T_e$  between 100 and 110°C and a viscosity  $\eta_e$  between 600 and 650 Pa\*s at the temperature  $T_e$  at the inlet section of the said  
25 final stretch, and, even more preferably, a temperature  $T_f$  not above 110°C and a viscosity  $\eta_f$  between 550 and 600 Pa\*s at the temperature  $T_f$  in the said outlet section of the said final stretch.

30 Preferably, the initial stretch of the said path for mixing and advancing the blend is formed by a twin-screw mixer with screws preferably rotating in opposite directions; even more preferably, the spin speed of the said screws is between 45 and 55 revolutions/minute.

35 Still in accordance with another preferred version, the final stretch of the said path for mixing and advancing the blend is formed by a single-screw extruder; even

more preferably, the spin speed of the said screw is between 35 and 45 revolutions/minute.

5 In a preferred embodiment of the abovementioned process, the throughput of the said blend along the said mixing and advance path is between 200 and 400 kg/hour, preferably with a rate of advance of the said blend in the said initial stretch of between 0.5 and 1.5 cm/sec and with the throughput time in the said mixing and  
10 advance path, from the inlet section of the said initial stretch to the outlet section of the said final stretch, at between 5 and 10 minutes.

15 In a second aspect, the invention relates to a semi-finished product extruded by a plant for the continuous production of a rubber compound, for use in tyres for vehicle wheels, which includes between the ingredients a polymer base containing an unsaturated chain which can be crosslinked with sulphur-based systems, at least  
20 one silica-based reinforcing filler, a silica-binding agent based on a silane containing at least one sulphur atom and a vulcanizing system, produced by the continuous process stated above, characterized in that the compound of the said semi-finished extrudate has a  
25 viscosity, measured at a temperature of 100°C, above 76 ML (Mooney). Preferably, the abovementioned viscosity has a value of between 78 and 82 ML (Mooney).

30 In particular, according to a preferred embodiment, this semi-finished product forms a continuous strip of indefinite length, designed to form tyre tread bands.

35 In a third aspect, the invention relates to a tyre for a vehicle wheel, comprising a casing formed of at least one reinforcing ply folded up at its edges around a pair of bead-cores, a tread band and a belt placed between the casing and the tread band, characterized in that the tread band is obtained from a semi-finished

vulcanizable product by means of the process outlined above.

5 Tyres comprising tread bands obtained from a semi-finished product of this type are characterized in that 99.73% of a plurality of test pieces taken from the corresponding tread bands have a modulus value, with respect to 100% and 300% elongation, which shows a Standard Deviation 3 $\sigma$ , relative to the average value of  
10 the modulus for the said plurality of test samples, of less than  $\pm 0.5$  and more specifically of about  $\pm 0.36$ .

In a further aspect, the invention relates to a method for continuously producing a rubber compound, for use  
15 in tyres for vehicle wheels, whose ingredients include a polymer base containing an unsaturated chain which can be crosslinked with sulphur-based systems, at least one silica-based reinforcing filler, a silica-binding agent based on a silane containing at least one sulphur  
20 atom and a vulcanizing system, characterized by low energy consumption.

In particular, in accordance with the said method, the power absorbed to mix and advance the said blend along  
25 the blend mixing and advance path is, in its whole, less than 0.250 kW/kg and preferably between 0.165 kW/kg and 0.200 kW/kg: even more preferably, the power absorbed in the said initial stretch is at least equal to 75% of the overall power absorbed in the said  
30 path.

In any event, the present invention will be understood more clearly with the aid of the description which follows and the appended figures, which are given purely  
35 by way of non-limiting examples, in which:  
Figure 1 is a schematic representation of a plant for carrying out the process according to the invention;

- Figure 2 is a first detail of the plant shown in Figure 1;
- Figure 3 is a second detail of the plant shown in Figure 1;
- 5 Figure 4 is a graph plotting variation in the temperatures allowed for plants designed to carry out the process according to the invention; and
- 10 Figure 5 is a graph showing the progress of the silica/silane reaction in a process for manufacturing tread bands.

The process for the continuous production of a compound for tyres filled with a silica reinforcing filler, according to the invention, as already anticipated, consists essentially in mixing the ingredients of the compound along a path for mixing and advancing the blend, which provides for at least three successive stretches, namely an initial stretch, an intermediate stretch and a final stretch, which differ from each other in the type and amount of mechanical work carried out on the blend as it passes along the corresponding stretch: the heat profile of the blend is controlled along the entire length of the path by means of temperature and viscosity values which are determined at defined points on the path, the said heat profile preferably being assigned a course which first increases, up to a maximum temperature for the blend, preferably not above 160°C, and then decreases, and, even more preferably, is free of inversions of behaviour in each of the two branches, of increase and decrease respectively.

The abovementioned process is preferably carried out using plant 1 in Figure 1.

In the example described, plant 1 is designed for the continuous production of compounds for tread bands or, alternatively, of tread bands for tyres, formed of a

rubber compound mainly comprising a polymer base containing an unsaturated chain which can be crosslinked with sulphur-based systems, at least one silica-based reinforcing filler, a silane-based binding agent containing at least one sulphur atom and a vulcanizing system.

Among polymer bases useful for the purposes of the invention, polymers or copolymers containing an unsaturated chain obtained by polymerization of conjugated dienes and/or vinyl, aliphatic or aromatic monomers are mentioned.

The base polymers can be formed of natural rubber, poly(1,4-cis-butadiene), polychloroprene, poly(1,4-cis-isoprene), isoprene/isobutene (optionally halogenated), butadiene/acrylonitrile or styrene/butadiene copolymers, and styrene/butadiene/isoprene terpolymers, which are obtained either in solution or in emulsion, and ethylene/propylene/diene terpolymers.

Plant 1 essentially comprises a twin-screw mixer 2 which is continuously fed from a charging hopper 3 with polymer material and various ingredients arriving from appropriate tanks 104 and 105, a device 4 for transferring and cooling the blend and a single-screw extruder 5 which is fed continuously and directly, from its charging hopper, with the blend from the device 4 as well as, separately, with ingredients for the vulcanization system from tanks 106 and 107.

More specifically, the twin-screw mixer 2 consists of an extruder of axial length "L" measured between a first end O and a second end O', in whose chamber 8 are located two screws arranged side by side, which preferably rotate in opposite directions to each other; these screws are provided along their longitudinal length with an appropriately shaped flight in order to mix and transport the blend inside the body of the



extruder. The mixer forms the first stretch of the said path for mixing and advancing the blend: the aperture of the loading hopper 3 on the body of the extruder corresponds essentially to the inlet section I-I of the said first stretch, and the aperture for unloading the material into the transfer device 4 corresponds substantially to the outlet section C-C of the said stretch. In accordance with the invention, this type of mixer preferably has a ratio between the diameter "D" of each screw and the length "L" of the body of the extruder, which has a value of between 8 and 15. In the plant described and shown herein, the length "L" of the mixer 2 is 1300 mm and the ratio L/D is equal to 10.

The mixer 2 can comprise many different embodiments, a number of which can be found in machines already commercially available, for example in the machines and equipment from the companies Farrel, Werner & Pfleiderer, and Pomini, respectively.

At any event, irrespective of the profile of the screws, the sizes of the chamber and the cooling system provided, the mixer, in accordance with the invention, has to enable processing of the compound which reaches and maintains temperature and viscosity values along the chamber within a predetermined range: more particularly, the heat profile of the blend undergoing processing is controlled on the basis of readings of the temperature and viscosity values each at at least two points along the mixer, and preferably at at least three points.

While it is possible to measure the said temperature and viscosity values separately from each other, at separate points on the path, the Applicant prefers to carry out these measurements on the same sections, preferably on the outlet section C-C and on the section labelled "A-A" in Figure 1, and, even more preferably,

also at a further third point, that is to say on the section labelled "B-B" again in Figure 1.

- 5 More specifically, section A-A is preferably located at a distance from the first end O which is between 55% and 65% of L; in this section, the temperature  $T_A$  of the blend is preferably between 110 and 120°C and the corresponding viscosity  $\eta_A$  between 540 and 660 Pa\*s (Pascal seconds).
- 10 On the outlet section C-C, the temperature value  $T_C$  and viscosity value  $\eta_C$  are preferably between 150 and 160°C and between 300 and 380 Pa\*s, respectively.
- 15 Preferably, as stated, the heat profile of the blend in mixer 2 is controlled at at least a further third point, that is to say on section B-B.
- 20 More precisely, section B-B is located at a distance from the first end O which is preferably between 35% and 45% of L; in this section, the temperature  $T_B$  of the blend is preferably between 55 and 65°C and the corresponding viscosity  $\eta_B$  between 8500 and 7000 Pa\*s.
- 25 The temperatures can conveniently be determined using probes formed from thermocouples made of iron/constantan material of the Standard/Pomini type, which are identified by the commercial reference JXIL.
- 30 The viscosities are conveniently measured using the Rheo-Vulkameter instrument from the company Göttfert by extruding the compound through a capillary 1/20 mm in diameter at a pressure of 80 bar for a period of 30 sec. From the volume extruded through the capillary
- 35 the throughput is measured and, from this value, the viscosity in units of Pa\*s is determined.

Preferably, the measurements are taken directly on a sample of compound tapped from a specific aperture in the chamber 8 located at the desired point.

- 5 Preferred embodiments of the plant 1 are thus formed by mixers 2 comprising a pair of screws, at least one of which has a profile which differs from one zone to another along the longitudinal length of the chamber 8, that is to say it has a series of successive profiles  
10 which alternate from one to another, a few mainly being capable of carrying out intense mechanical processing of the material, (dispersion of the ingredients in the blend although this is not separate from a thrusting action for advance of the blend), and others which are  
15 more specifically intended to bring about advance of the blend along the body of the mixer, even though they help to carry out a certain mixing action.

- The profiles of the screws have an angle of inclination  
20 relative to the longitudinal axis of the screw which is preferably between  $10^{\circ}$  and  $30^{\circ}$  in the zones involving intense levels of processing, and between  $20^{\circ}$  and  $40^{\circ}$  in the advancing zones.

- 25 Preferably, four zones 9, 10, 11, 12 are provided along the body of the mixer (Fig. 2), two mainly for advance and two mainly for mechanical processing; in particular, the second and fourth zones, 10 and 12, from the first end O are adapted for intense mechanical  
30 processing.

- Preferably, in the second zone 10, the two screws have tangential profiles and, even more preferably, the profiles of the two screws in zone 12 interlock, in  
35 order to increase the dispersion of the components in the compound.

In all of these solutions, sections A-A and B-B are located in zones in which the profiles of the screws

are particularly suited to intense mechanical processing of the blend.

5 The temperature and viscosity values of the blend are maintained within the ranges specified above by means of the cooling and regulation devices provided, in a known manner, on the extruders of the plant described.

10 The reaction of the silane with the silica preferably needs to be at least 85% complete on leaving the mixer. The extent of the reaction is measured by means and methods that are all known and are not included in the present invention.

15 In accordance with the invention, the intermediate stretch of the path for mixing and advance of the blend is formed by a device 4 for transferring and cooling the blend. This cooling and transfer device is represented in Figure 1 with its longitudinal axis  
20 conveniently aligned with the discharge orifice of the mixer 2 and the feed orifice of a single-screw extruder which will be discussed later: however, the said device may be placed in other positions and furthermore its axis may be in various other orientations.

25 The device 4 according to the invention is used to cool the blend leaving the mixer, bringing it to a temperature below the crosslinking temperature; this is carried out essentially without any input of mechanical  
30 work into the blend, apart from the small amount required to transfer the material between the ends of the device, that is to say from the inlet section C-C to the outlet section E-E. It should be noted that in the preferred arrangement illustrated in Figure 1, the  
35 outlet section C-C of the mixer 2 essentially matches up with the inlet section C-C of the device 4.

Many different preferred embodiments of the device 4 are possible, all of which provide controlled cooling

systems based on the circulation of gaseous or liquid fluids, or both, inside the device, preferably with insulation of the internal space of the device from the external environment and thus from the ambient temperature. One possible embodiment envisages using an Archimedean screw for moving the material, positioned with its vertical axis of rotation perpendicular to the plane of the outlet section of the device: a different version envisages a plurality of pairs of toothed gears whose centres of rotation are arranged on two inclined axes convergent on the outlet section of the device, close to the inlet of the single-screw extruder. In the position of the maximum divergence, the two axes are close to the inlet section of the device, that is to say the outlet section of the twin-screw mixer.

In the first solution, the vertical arrangement of the screw of the device 4 has been chosen in order to assist transfer of the material only, while at the same time cooling it by circulating water inside the Archimedean screw.

In a more preferred solution, represented schematically in Figure 3, the device 4 provides two screws 13, 14, rotating in opposite directions to each other, with axes inclined as indicated above. The material is cooled by circulating water inside the shafts of the pairs of screws.

It should be observed that, irrespective of the embodiment of the device 4, the material exiting the mixer 2 at a maximum temperature of 160°C is cooled to a temperature preferably between 100 and 110°C, while checking that the corresponding viscosity is between 650 and 600 Pa\*s, and is introduced continuously into the downstream single-screw extruder, together with the ingredients of the vulcanizing system which need to be dispersed in the blend in order to produce vulcanizable compounds.

Preferably, the material leaving the device 4 is introduced into the single-screw extruder at a temperature of about 100°C.

5

The final stretch of the path for mixing and advancing the blend, in accordance with the invention, is formed by a single-screw extruder which consists essentially of an extruder of length "l", measured between its two  
10 ends, provided with a single screw, of the same length l as that of the body of the extruder, this extruder having, along its longitudinal length, an appropriately shaped flight in order to mix and transport the blend inside the said body of the extruder. Usually, the body  
15 of the extruder ends with an outlet die which is appropriately shaped for extruding a semi-finished product with the desired right cross-section.

The aperture of the loading hopper on the body of the  
20 extruder essentially matches the inlet section E-E of the said final stretch, and the aperture of the outlet die for the exiting material essentially matches the outlet section F-F of the abovementioned stretch. This type of mixer, according to the invention, has a ratio  
25 - between the diameter "d" of the screw and the length "l" of the body of the extruder - of between 6 and 12.

In the plant described and illustrated in Figure 1, the length "l" of the single-screw extruder 5 is 900 mm and  
30 the ratio l/d is equal to 10. It should also be noted that in the arrangement illustrated in the figure, the inlet section E-E of the extruder 5 essentially matches the outlet section E-E of the device 4.

35 The single-screw extruder can be of the type known to skilled people by the name "Pin Convert" available from many companies including, for example, the company "Berstoff" and the company "Krupp Machinentechnik".

Preferably, the temperature value  $T_r$  and the viscosity value  $\eta_r$  on the outlet section F-F of the extruder 5 are, respectively, between 100 and 110°C and between 550 and 600 Pa\*s, and preferably not higher than the corresponding values of the inlet section.

In the plant which is here described, the outlet die of the extruder 5 has dimensions such as to extrude continuously a sheet of compound 300 to 350 mm in width and 6 to 8 mm in thickness, or alternatively a strip of compound shaped on its cross-section to the size of a tread band of equal volume.

A practical embodiment of the process of the invention for the continuous production of a tread rubber will now be described.

A base polymer which can be crosslinked with sulphur, formed of styrene butadiene rubber (SBR), reinforcing fillers including silica, a silica-binding agent consisting of a silane containing at least one sulphur atom, various other ingredients, except for the vulcanization system, and other processing ingredients were loaded together into the hopper 3. To facilitate loading of the polymer and the reinforcing fillers, it may be convenient to use a master batch (with carbon black or with silica), that is to say pre-mixed blends of polymer and reinforcing filler.

More particularly, the ingredients of the blend introduced via the hopper corresponded to the following parts by weight relative to 100 parts by weight of the polymer base:

Polymer base, SBR rubber	100
N115-type carbon black (Cabot Corporation)	30
VN3 silica	35
Extender oil	1.5
Silane Si 69	3.5

Coumarone resin	7.5
Zinc oxide	2.5
Stearic acid	2
Anti-ageing agent 6PPD (Santoflex 13)	1.5
Anti-fatigue agent TMQ (Vulcanox)	1.5

5 The amount of silica can range from 10 to 90 parts by weight per 100 parts by weight of polymer base, with the silane in an amount of between 4 and 15 parts by weight per 100 parts by weight of silica, and preferably between 8 and 10 parts by weight per 100 parts by weight of silica.

10 The silica had a surface area, measured according to the BET method, equal to 175 m<sup>2</sup>/g; preferably, the surface area should be between 100 and 300 m<sup>2</sup>/g. Specifically, it was a VN3-type silica sold by Degussa.

15 The silica-binding agents are silanes and the following can be used in particular:

Bis(2-triethoxysilylpropyl)tetrasulphide,  
Bis(3-trimethoxysilylpropyl)tetrasulphide,  
20 Bis(2-trimethoxysilylethyl)tetrasulphide.

Preferably, a silane sold by Degussa, known under the commercial reference Si 69 [Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulphane] was used.

25 The ingredients introduced into the hopper 3 are delivered into the first zone 9 of the body of the extruder, where they undergo premixing with the aid of the pair of screws rotated at an angular velocity of between 45 and 55 rev/min; this premixing gives rise to  
30 a blend which is advanced along the body of the extruder.



In particular, the chemical reaction between the silica and the silane is initiated, and this reaction then proceeds gradually throughout the production cycle.

- 5 The blend now flows into the second zone 10: the mechanical processing of the material in the abovesaid zone is particularly intensive, so as to obtain a high level of dispersion of the silica and of the other ingredients in the base polymer.

10

In the section B-B of the second zone 10, the blend reaches a temperature  $T_b$  of about 55°C and a viscosity  $\eta_b$  with a value of about 8000 Pa\*s.

- 15 The subsequent third zone 11 mainly furthers the advance of the material towards the final zone 12 where the material arrives at section A-A with a temperature  $T_a$  of about 120° and a viscosity  $\eta_a$  of about 600 Pa\*s.

- 20 The final zone 12 is again a zone in which intensive mechanical processing takes place in order to maximize dispersion of the silica and the homogenization of the blend.

- 25 The blend in the outlet section C-C has a temperature  $T_c$  of not less than 150°C and not more than 160°C; the viscosity  $\eta_c$  is 340 Pa\*s with variations of plus or minus 10% of this value as the temperature varies within the said range.

30

With the formula indicated and the machinery properties specified above, the throughput of mixer 2 can be between 200 and 400 kg/h and the duration of the processing of the blend can range from 2 to 3 minutes

- 35 with the compound advancing at a speed of between 0.7 and 1.1 cm/sec.

The blend leaving the mixer is conveyed directly and without interruption into the cooling and transfer

device 4, in which it is cooled, in a manner which is entirely insensitive to variations in the external ambient temperature, arriving at the loading hopper of the single-screw extruder 5 at a temperature of about 100°C with a viscosity of about 600 Pa\*s. The residence time in the cooling device is between 2 and 3 minutes.

Other ingredients can be introduced into the hopper of the extruder 5 but, in particular, the ingredients of the vulcanizing system are introduced.

More specifically, the other ingredients conveyed into the hopper included those indicated below (vulcanization accelerators) with their respective parts by weight per 100 parts by weight of the base polymer:

Diphenylguanidine (DPG 80)	1.25
Benzothiazylsulphenamide (TBBS)	1.5
Sulphur	1
Cyclohexylthiophthalimide	0.2

In the extruder 5, the blend is advanced and subjected to reciprocal mixing by the rotation of the relevant screw by a motor unit (not illustrated) at an angular velocity of between 35 and 45 rev/min. The processing time is between 2 and 3 minutes. The mechanical processing of the material is substantially less than that carried out in the mixer 2.

One of the fundamental aspects of the process according to the invention is the dispersion of the vulcanizing agent by means of a single-screw extruder, at essentially constant temperature. The dispersion of the vulcanizing system is effected with moderate mixing without causing large increases in temperature, which might entail risks of premature crosslinking.

The single-screw extruder is controlled such that the mechanical processing is not intensive and does not cause inversion of the heat profile of the blend, whose temperature indeed remains essentially constant in the range 100-110°C, while the viscosity falls to a value essentially of around 500 Pa\*s.

The single-screw extruder 5 continuously extrudes an extrudate of the compound which is cooled to temperatures below 30°C and collected, for example, in the form of sheets in overlapping loops in a suitable container (not illustrated), after which they are then processed in another device in order to obtain a semi-finished product with a shape corresponding to that of the tread band desired for the manufacture of a specific model of tyre.

In another preferred embodiment, the single-screw extruder is provided with an appropriately shaped outlet die in order to directly extrude a strip of unlimited length, corresponding to a continuous length of tread band.

For the purposes of making the invention clearer, Figure 4 shows a diagram, on the X-axis of which are given, in percentage values relative to the length L, the distances of the sections B-B, A-A, C-C from the first end O of the mixer 2, and, on the Y-axis, the corresponding temperatures in these sections.

As has already been stated, irrespective of the embodiment of the mixer, the fact that phases of advance and of mechanical processing of the compound are carried out so as to develop a blend heat profile characterized by a predetermined temperature and viscosity gradient for the material constitutes one of the most important characteristics of the process of the invention.

The diagram in Figure 4 shows two lines, K and K' respectively, qualitatively delimiting the maximum and minimum values of the range within which the temperature variations stipulated by the process according to the invention have to be maintained.

In other words, the blend generated from the material introduced into the hopper 3 can adopt, in the mixer 2, temperature values along the two lines K and K' as well as inside these lines.

The process according to the invention preferably envisages preventing section A-A from reaching a temperature above that delimited by the line K and below that delimited by the line K'. The reason for this is that if the process of mechanically processing the compound were to allow temperatures above the value defined by the line K, there would be a variation in the temperature between sections A-A and C-C along the dashed line t, thereby causing the section C-C to reach a value above 160°C and running the risk of precrosslinking of the compound taking place.

Thus, if the process were to allow section A-A to reach temperatures below the value defined by the line K', the temperatures between sections A-A and C-C would still proceed along the dashed line t', with section C-C reaching a temperature value below 150°C and running the risk of the reaction between the silica and the silane being incomplete.

In this respect, it is considered that a possible reason for the improvements obtained in the compound of the invention might result from the way in which, in the process according to the invention, the chemical reaction between the silica and the silane takes place.

It has been found that the degree of silanization can be represented, at least to a certain approximation and

for qualitative purposes, by the graph in Figure 5, in which the y-axis indicates the degree of silanization R expressed in percentage values, and the x-axis indicates the time, expressed in minutes, during which the reaction takes place.

As can be seen by studying the graph, the reaction, for an equal temperature T, shows a rapid initial increase in the silanization before tailing off to an increasing degree of silanization but over a longer period.

Moreover, it is seen that, for an equal reaction time t, the degree of silanization increases as the temperature increases ( $T_1 < T_2 < T_3$ ).

Thus, the reaction between the silane and the silica depends on the temperature and on how long this temperature acts and, in practice, involves the entire manufacturing cycle of the compound, from the phase of initial mixing of the ingredients to completion with dispersion of the vulcanizing system in the blend.

In the known process, the periodic phases of cooling of the blend which occur at intervals in the compound preparation cycle result in a non-uniform development of the degree of silanization, which has a negative influence on the homogeneity properties of the final semi-finished product.

Moreover, in the case where the process were to allow higher viscosity values in section A-A than indicated above, there would be a risk of maintaining an excessive viscosity value at the end, which is an indication of insufficient dispersion of the silica in the polymer mass.

If on the other hand the process were to allow viscosity values lower than those already indicated in section A-A, there would be a risk of the material

reaching an undesired, excessive level of fluidity in section C-C, with consequent excessive stickiness causing many problems in the subsequent stages of manufacture of the tyre.

5

As can be seen, the area enclosed by the two lines K and K' is fairly limited, as a result of which the temperature variations allowed by the process are small and this is reflected in high uniformity of the properties of the final product, as will become more apparent in the following tests.

10

Semi-finished products obtained by the known batchwise process using Banbury-type mixers, as described in the abovementioned patent application, were compared with semi-finished products obtained by the process according to the invention.

15

The comparative semi-finished products, of the type designed to form tread bands, had the same chemical composition corresponding to that described in the present text.

20

Table 1

Compound produced according to the invention				Compound produced in a known manner			
Viscosity	CA1	CA3	IRHD	Viscosity	CA1	CA3	IRHD
82	2.25	8.22	75.9	72.8	2.07	8.5	71.4
81	2.33	8.35	76.9	77.4	2.6	10.2	77.5
81	2.1	8.56	75.4	74.3	2.3	9.4	75.7
82	2.42	8.42	78.3	72.1	2.51	9.8	75.8
82	2.19	8.34	78.7	73	2.43	10	75.8
80	2.03	8.5	74.1	70.4	2.4	9.4	75
79	2.19	8.45	75.2	71.7	2.47	10.3	74.5
78	2.12	8.54	74.9	72.3	2.59	9.7	74.5
78	2.25	8.55	76.5	72.7	2.61	9.2	76

Average value  $\bar{x}$ 

80.33	2.21	8.44	76.22	72.97	2.44	9.61	75.33
-------	------	------	-------	-------	------	------	-------

Standard Deviation  $1\sigma$ 

1.66	0.12	0.12	1.55	1.97	0.17	0.56	1.67
------	------	------	------	------	------	------	------

Percentage variations in the  $1\sigma$  values for the compounds of the invention relative to the known values:

Viscosity	CA1	CA3	IRHD
+15.7%	+29.4%	+78.5%	+7.1%

The above table collates the results of the comparative tests on the following properties:

- 5
- Viscosity of the crude semi-finished product after addition of the vulcanizing system to the compound; the measurement is made in Mooney units according to ISO standard 289-1 at a temperature of 100°C, using
- 10 the Monsanto MV 2000 E instrument according to procedure ML (1+4);
- Modulus values at 100% (CA1) and at 300% (CA3) elongation on test pieces of semi-finished products after vulcanization; the test was carried out
- 15 according to ISO standard 37, by measuring the force, in MPa (MegaPascals) required to produce the abovementioned elongations on the test pieces;
- Hardness on test pieces of vulcanized semi-finished products; the hardness was measured in IRHD units,
- 20 working according to ISO standard 48.

As can be shown directly from Table 1, the compounds produced by the process according to the invention are considerably more uniform than those produced by known

25 processes, as demonstrated by the lower standard deviation of the values of the properties examined.

It is known that, according to the statistical law of Standard Deviation, given a certain number of values

30 distributed around an average value, the standard

deviations  $1\sigma$   $2\sigma$   $3\sigma$  indicate, by their deviation from the average value, the size of the intervals in which 68.26%, 95.44% and 99.73% respectively of the values of the abovementioned quantity are found.

5

The Theory of Standard Deviation makes it possible to calculate easily, using a well-known mathematical formula, the standard deviation values for a set of given values. It is clear that a wide scatter of values  
10 around the average value will give rise to very large standard deviations, whereas a high concentration of values around the abovementioned average value will give rise to very small standard deviations.

15 The improvements obtained in the properties of the modulus at 100% and at 300% elongation can be seen particularly clearly in the abovementioned table.

For example, if we consider the modulus CA3 for the  
20 compounds of the invention, given the value of  $1\sigma$  reported in the table, equal to 0.12, by the statistical law of normal distribution, 99.73% of the values of the whole range of test pieces will be within an interval equal to  $\pm 3\sigma$ , that is to say equal to  
25  $\pm 0.36$  ( $0.12 \times 3$ ). When the same calculation is carried out for the values of the CA3 modulus for the compounds produced by the known method, a corresponding value for the interval equal to  $\pm 1.68$ , that is to say  $0.56 \times 3$ , is found.

30

When the calculation is repeated for CA1 modulus values of the comparative compounds, a value of  $\pm 0.36$  is again found, compared with a value of  $\pm 0.51$ .

35 Similar results are found when extending the examination of the values to the properties of viscosity and hardness: in particular, it can be seen that virtually 100% (99.73%) of the test pieces of the crude compound produced according to the invention have



a viscosity value within  $\pm 3\sigma$  range of less than  $\pm 5$  ( $1.66 \times 3 = 4.98$ ) as compared with the corresponding range, for the compound produced in a known manner, of considerably more than  $\pm 5$  ( $1.97 \times 3 = 5.91$ ).

5

The invention furthermore has the advantage of a process which is carried out with substantially less energy consumption than the known process.

10 On this subject, Table 2 below compares, on the left, the energy consumption of the known process with, on the right, that of the process according to the invention.

15 The compound for both processes is that already stated above.

The known process is carried out according to the stages of the Applicant's patent application, which has  
20 already been mentioned several times in this description.

The energy consumption figures were obtained by measuring the power absorbed by the motors for the  
25 various phases of mechanical processing of the compound. The unit of measurement is the kW/kg.

Table 2

Known process, batchwise		Continuous process according to the invention	
Phase 1	0.115 kW/kg	Twin-screw mixer	0.150 kW/kg
Phase 2	0.080 kW/kg	Single-screw extruder	0.030 kW/kg
Final phase	0.065 kW/kg	Transfer device	----

30

The consumption of the transfer and cooling device 4 is not given in the table since it has negligible

influence on the sum total of the power absorbed by the mixer and by the extruder.

5 The total consumption of the known process is 0.260 kW/kg, compared with a consumption of 0.180 kW/kg for the process according to the invention.

10 It may be that one of the reasons for the higher energy consumption of the known process is the stages needed to return the temperature of the compound, after each cooling, from room temperature to a temperature of about 100°C.

15 The process according to the invention avoids these energy consumptions since the material leaving the mixer 2 is conveyed directly to the cooling device 4 and, from the latter, is introduced directly into the single-screw extruder 5 at a temperature of about 100°C. Further reduction of the energy consumption then  
20 depends on the overall mechanical processing of the compound being less than that which takes place in the known process.

25 The lower energy consumption is demonstrated by the viscosity value, measured using the Monsanto MV 2000 E instrument, according to the data reported in Table 1.

30 As may be seen, the viscosity of the extrudate leaving the single-screw extruder is about 10% higher than that of the final product of the known process: this unexpected result indicates that the lesser mechanical processing imparted to the compound by the process according to the invention has given rise to less breaking of the molecular chains of the base polymer  
35 but nevertheless achieving essentially the same level of dispersion of the silica and of silanization.

In other words, the processes of the prior art impart excessive mechanical processing to the compound, which,

instead of increasing the degree of dispersion of the silica and of silanization of the compound, degrades the structural properties of the polymer and has a consequent negative impact on the level of quality of the final product.

This result is, indeed, advantageously demonstrated as regards the performance of the tyres when in use: in particular, tyres having the known conventional structure described earlier, provided with tread bands produced by the process according to the invention and by the compound of the abovementioned formula, characterized by a crude viscosity, measured at 100°C, of greater than 76 ML (Mooney) and preferably between 78 and 82 ML (Mooney), have shown superior performance levels, particularly as far as regards the greater resistance to abrasion and the smaller resistance to rolling than those of the comparative tyres, which are entirely identical to the prototype tyres except that the tread band, of the same compound, produced according to the known batchwise method, had a crude viscosity, measured at 100°C, equal to or less than 73 ML (Mooney).

#### 4. Brief Description of Drawings

- Figure 1 is a schematic representation of a plant for carrying out the process according to the invention;
- Figure 2 is a first detail of the plant shown in Figure 1;
- Figure 3 is a second detail of the plant shown in Figure 1;
- Figure 4 is a graph plotting variation in the temperatures allowed for plants designed to carry out the process according to the invention; and
- Figure 5 is a graph showing the progress of the silica/silane reaction in a process for manufacturing tread bands.

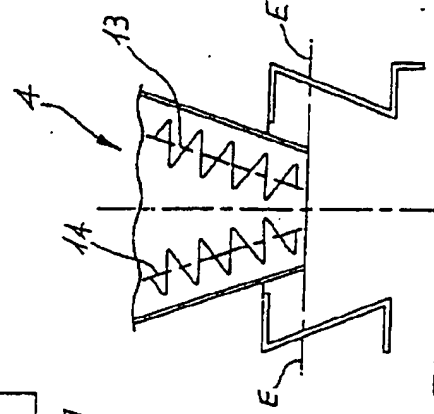
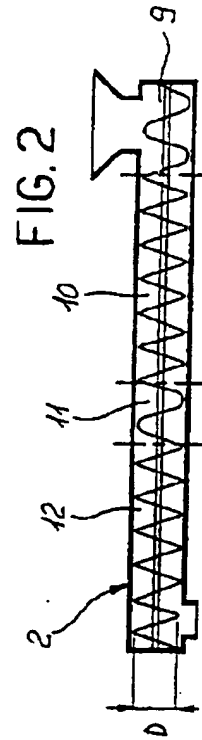
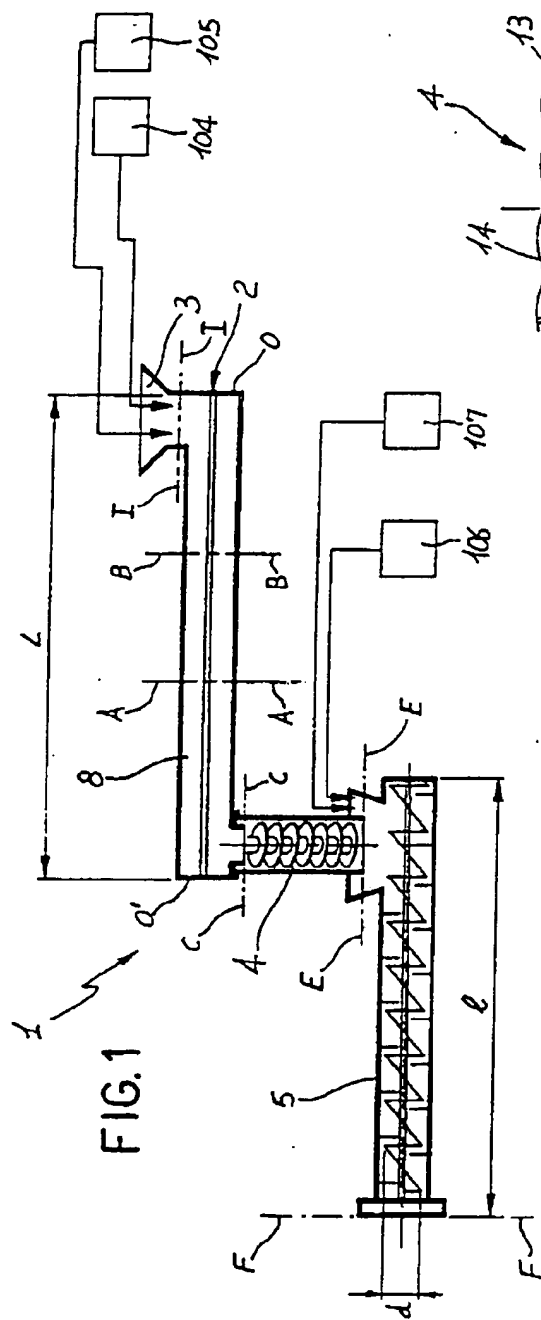


FIG. 4

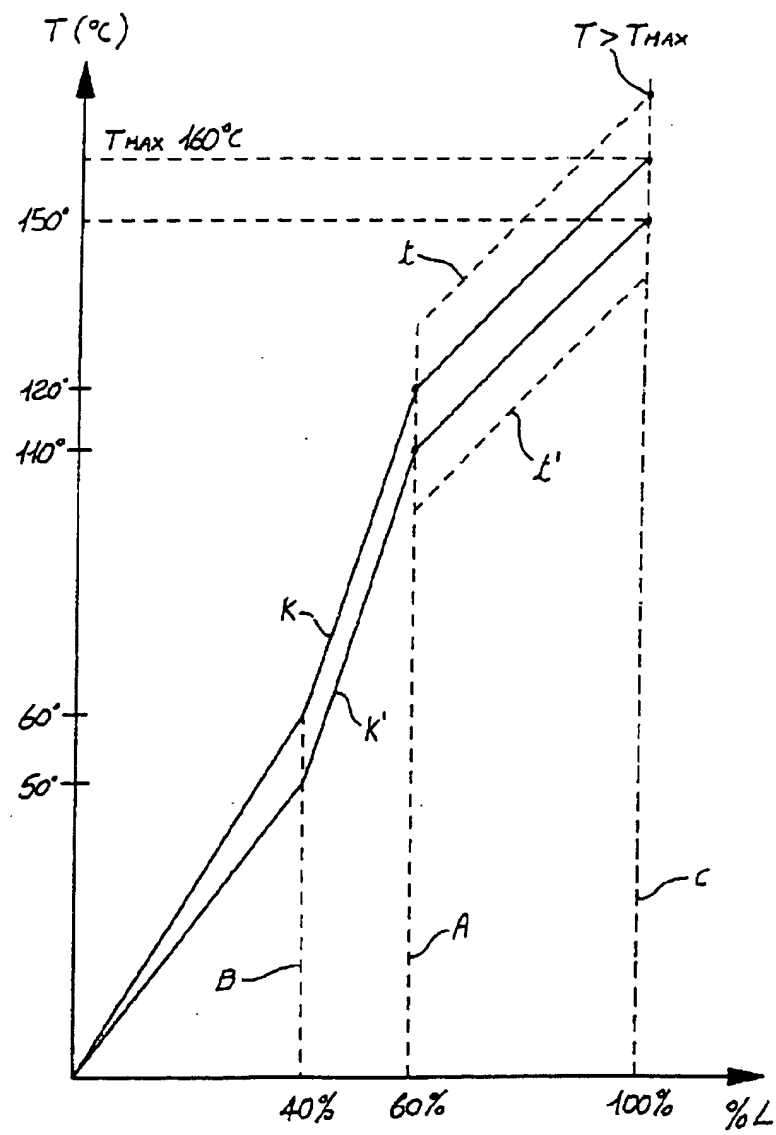
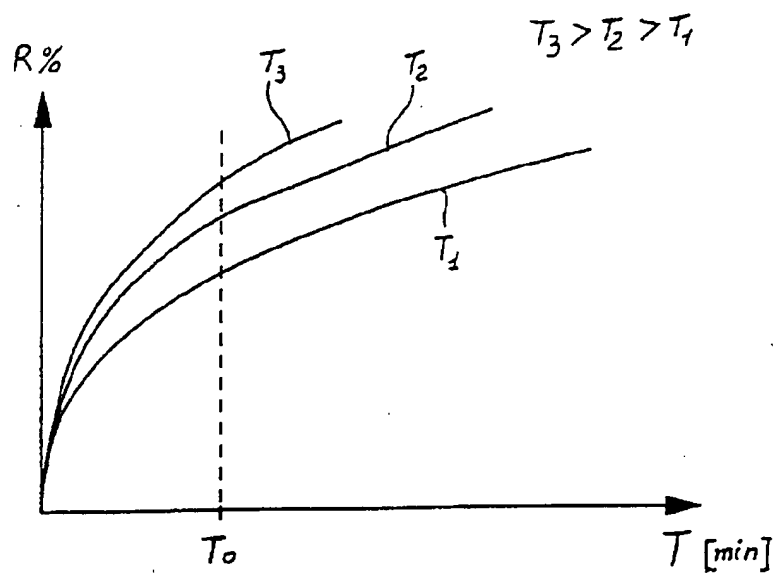


FIG. 5



**1. Abstract**

Continuous process for producing semi-finished rubber products, in particular tread bands, comprising the preparation of a blend formed of a base polymer and various ingredients, added in measured amounts and at defined points along a path for mixing and advancing the said blend, by alternating phases mainly involving mixing, with a high level of absorption of mechanical work, with phases mainly involving advance of the blend, with a reduced level of absorption of work, while controlling the heat profile of the said blend along the entire said mixing and advance path by determining the local values of a number of physical parameters, which are taken as characterizing the heat profile of the blend, at least at defined points on the said path.

The process is carried out by means of a plant consisting of a twin-screw mixer in which various components of the blend, including the polymer base, silica and silane, are introduced, of a cooling device fed continuously by the twin-screw mixer, and of a single-screw extruder fed continuously both by the said blend leaving the cooling device and by the vulcanizing system.

**2. Representative Drawing**

Fig. 1